

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

François BOZON-VERDURAZ

Ingénieur E. S. C. I. L.

Licencié ès Sciences Physiques

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'HYDROGÉNATION DE L'ÉTHYLÈNE EN PRÉSENCE DE L'OXYDE DE ZINC PUR OU CONTENANT DES IONS LITHIUM OU GALLIUM

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 20 Septembre 1966 devant la Commission d'Examen

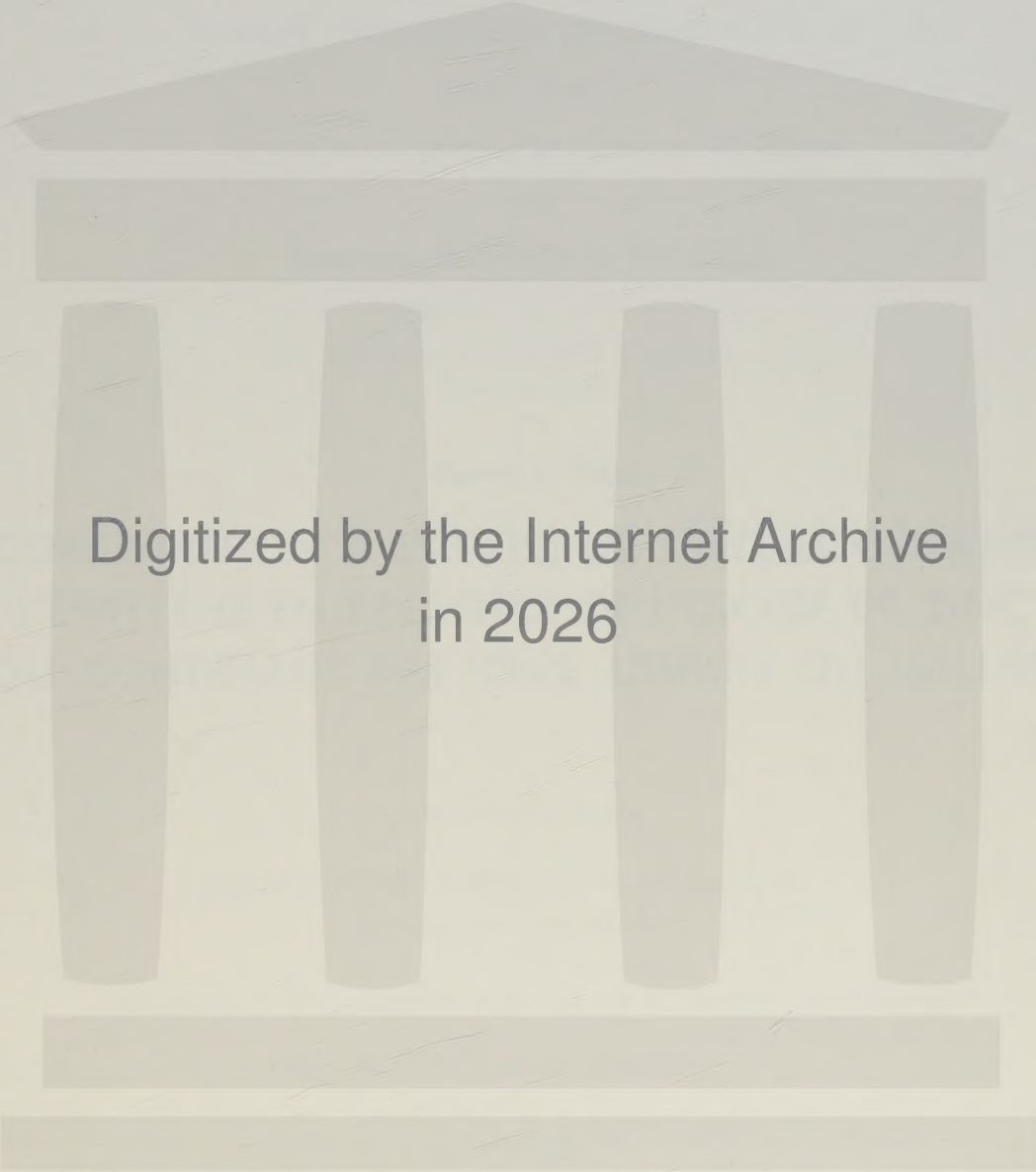
MM. M. PRETTRE Président

J. JANIN {
S. TEICHNER } Examinateurs

EDITIONS DE L'A.G.E.L.

20, Rue François-Garcin — LYON (3°)

1966



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553403_0027

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

François BOZON-VERDURAZ

Ingénieur E. S. C. I. L.

Licencié ès Sciences Physiques

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'HYDROGÉNATION DE L'ÉTHYLÈNE EN PRÉSENCE DE L'OXYDE DE ZINC PUR OU CONTENANT DES IONS LITHIUM OU GALLIUM

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 20 Septembre 1966 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE Président

J. JANIN {
S. TEICHNER } Examineurs

EDITIONS DE L'A.G.E.L.

20, Rue François-Garcin — LYON (3^e)

1966

DOYENS HONORAIRES

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri,
DEJARDIN, VIRET.

DOYEN

M. BRACONNIER

ASSESEURS

MM. MESNARD
BOLDIN

PROFESSEURS

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie Industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique Industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOLDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie Industrielle
PAVANS de CECCATY	Zoologie

MM. MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale
UZAN	Physique S.P.C.N.
LEGAY	Biologie animale

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
Mle MAITROT	Physique
GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique C.S.U.
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mle GAUTHERON	Chimie biologique
DESCOTES	Chimie organique
ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
LEMOIGNE	Botanique
MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des fluides
MICHEL Georges	Biochimie

Maîtres de Conférences

MM. PICARD Philippe	Mathématiques
DEMARCO	Géologie générale
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
SCHMITT	Physique C.P.E.M.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques

MM. BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
Mle CALAIS	Mathématiques
GUSAKOW	Physique
Mle THOMAS	Chimie minérale
COLOBERT	Physiologie
AUBIN	Analyse numérique
BUCHWALTER	Mathématiques
BOUZON	Mathématiques C.S.U.
COSNIER	Psychophysiologie
Mle LAMOURE	Biologie végétale
PORTHAULT	Chimie C.S.U.
VALLET	Chimie macromoléculaire

MAITRE DE CONFERENCES ADJOINT

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

CONSEILLER ADMINISTRATIF

M. BURNET

SECRETAIRE PRINCIPAL HONORAIRE

M. ROUX

A MONSIEUR LE PROFESSEUR PRETTE

Correspondant de l'Institut

Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse

En témoignage de mon profond respect et de ma vive gratitude.

A MONSIEUR S.J. TEICHNER

Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon

En témoignage de mon respect et de ma reconnaissance

A mon père

A ma mère

A mes soeurs

A mon beau-frère

A tous ceux qui me sont chers

En témoignage de toute mon affection et de ma reconnaissance

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué de 1960 à 1965 à Lyon, d'abord au Laboratoire de Chimie Industrielle de la Faculté des Sciences, puis à l'Institut de Recherches sur la Catalyse.

Nous ne saurions l'exposer sans exprimer à Monsieur le Professeur PRETTRE notre respectueux attachement et notre profonde reconnaissance pour la confiance qu'il nous a témoignée en nous accueillant dans ses laboratoires.

Notre reconnaissance toute particulière est acquise à Monsieur le Professeur TEICHNER pour l'aide efficace qu'il nous a toujours apportée. Il nous a orienté et guidé dans nos travaux et a pris une part importante dans l'interprétation de nos résultats.

Nous adressons également nos remerciements à Monsieur le Professeur JANIN. Il fut l'un de nos maîtres en Physique et il nous a fait l'honneur d'accepter de faire partie de notre jury de thèse.

La plus grande partie de ce travail a pu être menée à bien grâce à l'appui matériel de la Société d'Electrochimie , d'Electrometallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine. Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à la Direction Générale de la Société, à la Direction des Services Centraux de Recherches , et plus particulièrement à Monsieur LAMBERTON, Monsieur LONG et Monsieur de LACHEISSERIE pour l'intérêt constant qu'ils ont bien voulu témoigner à notre travail.

Notre gratitude est acquise à Monsieur MATHIEU , Maître de Recherches au CNRS, dont le soutien amical a grandement favorisé notre initiation à la spectrographie infrarouge.

Il nous est agréable, enfin, de souligner tout ce que nous devons à nos camarades de laboratoires, pour le climat d'amicale sympathie qu'ils ont su créer et la collaboration précieuse dont ils nous ont fait bénéficier .

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
<u>INTRODUCTION</u>	1
 <u>PREMIER CHAPITRE : MATIERES PREMIERES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	
I - <u>Matières premières. Conditions d'élaboration des catalyseurs</u>	5
II - <u>Techniques expérimentales</u>	11
 <u>DEUXIEME CHAPITRE : ETUDE PAR SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE DE LA CHIMISORPTION DE H₂ ET DE C₂H₄ SUR ZnO</u>	
I - <u>Généralités et résumé des travaux antérieurs</u>	19
II - <u>Résultats expérimentaux et discussion</u>	26
A/ Conditions expérimentales	26
B/ Chimisorption sur ZnO préparé sous vide	26
C/ Chimisorption sur ZnO préparé en atmosphère oxydante	33
D/ Conclusions	37
 <u>TROISIEME CHAPITRE : ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION D'HYDRO- GENATION DE L'ETHYLENE EN PRESENCE D'OXYDES DE ZINC PURS</u>	
I - <u>Généralités et résumé des travaux antérieurs</u>	39
II - <u>Méthodes d'étude cinétique</u>	45
III - <u>Oxyde de zinc élaboré directement sous vide (Procédé I)</u>	49
A/ Incidence des conditions d'activation sur l'acti- vité catalytique	49

B/ Etude cinétique de la réaction entre 80°C et 125°C	56
C/ Etude cinétique de la réaction entre 140°C et 175°C	70
D/ Etude cinétique de la réaction entre 200°C et 400°C	93
E/ Conclusions. Variations de l'activité catalytique entre 80°C et 400°C	103
IV - <u>Oxyde de zinc préparé à l'air à haute température (Procédé II)</u>	106
A/ Influence des conditions de préparation sur l'acti- vité catalytique	106
B/ Etude cinétique de la réaction entre 160°C et 350°C	109
C/ Comparaisons des activités catalytiques des oxydes I et II	114
 <u>QUATRIEME CHAPITRE : ETUDE DE LA REACTION D'HYDROGENATION DE</u> <u>C₂H₄ EN PRESENCE D'OXYDES DE ZINC CONTENANT DES IONS</u> <u>LITHIUM OU GALLIUM</u>	
I - <u>Généralités concernant le dopage</u>	117
II - <u>Préparation. Etude texturale et structurale des oxydes dopés</u>	123
III - <u>Etude cinétique</u>	132
A/ Oxydes dopés suivant le procédé I	132
B/ Oxydes dopés suivant le procédé II	142
C/ Conclusions	144
 RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES	 145
 BIBLIOGRAPHIE	 152

INTRODUCTION

L'hydrogénation catalytique de l'éthylène a fait l'objet de nombreux travaux dont la plupart concernent les catalyseurs métalliques et en particulier le nickel ⁽¹⁾⁽²⁾. La recherche du mécanisme de la réaction en présence de ce solide a alimenté d'abondantes discussions et, si toute la lumière n'est pas faite, quelques points de repère, intéressant chaque étude cinétique en catalyse hétérogène, peuvent être dégagés.

L'utilisation de plusieurs techniques expérimentales s'avère indispensable à l'élucidation d'un mécanisme réactionnel. Mais, chacune d'elles réclamant, la plupart du temps, une méthode particulière de préparation des échantillons, les corrélations entre les données expérimentales fournies par les diverses techniques doivent être faites avec prudence.

La portée d'une étude cinétique dépend de l'étendue des domaines de température et de pression qu'elle couvre. Par exemple, la variation d'un ordre de réaction avec la température entraîne souvent des erreurs dans la détermination de l'énergie d'activation. En outre, la distinction entre les mécanismes de LANGMUIR -

HINSHELWOOD ⁽³⁾ et de RIDDEAL ⁽⁴⁾ n'est généralement possible qu'à partir de mesures effectuées dans un large intervalle de pressions.

La réaction d'hydrogénation de l'éthylène en présence d'oxydes métalliques a été beaucoup moins étudiée. En particulier, les travaux concernant la relation entre la structure électronique des oxydes semi-conducteurs et leur activité catalytique vis à vis de cette réaction sont encore rares, bien que ces solides constituent actuellement le principal champ d'applications de la théorie électronique de la catalyse ⁽⁵⁾. Seuls l'alumine ⁽⁶⁾ et l'oxyde de zinc ⁽⁷⁾⁽⁸⁾ ont, à notre connaissance, fait l'objet de publications.

Le cas de l'oxyde de zinc a particulièrement retenu notre attention. TEICHNER et ses collaborateurs ⁽⁷⁾⁽⁸⁾ ont montré que, vers 150°C, seul l'oxyde non stoechiométrique catalyse la réaction. Mais d'après ces auteurs, l'étape déterminante n'implique pas de transfert électronique. L'hydrogène et l'éthylène s'adsorberaient sous forme covalente sur le catalyseur et les complexes actifs au cours de la réaction seraient covalents.

La spectrographie infrarouge semble susceptible d'apporter de nouveaux renseignements sur la nature de ces complexes.

Cependant, la probabilité d'une chimisorption de type ionique, donc de l'existence d'une relation directe entre la structure électronique et l'activité catalytique, augmente avec la température. Dans ces conditions il paraît intéressant d'étudier la réaction à des températures supérieures à 150°C.

D'autre part, la modification de la structure électronique des oxydes semi-conducteurs, par introduction dans leur réseau cristallin de cations étrangers de valence différente de celle du cation de l'oxyde (procédé couramment appelé "dopage") est généralement conduite suivant deux méthodes.

Cette introduction est effectuée le plus souvent à des températures élevées, proches de la température de TAMMAN ⁽⁹⁾ de l'oxyde. Elle peut donc intéresser toute la masse des cristaux et se réaliser complètement. L'inconvénient de cette méthode est de

provoquer un frittage considérable.

TEICHNER (⁷) a proposé de travailler à des températures beaucoup plus faibles. Dans ces conditions, l'introduction des hétérocations ne se produit qu'à la surface des cristaux et la surface spécifique du solide est beaucoup moins altérée. Or, les réactions catalytiques se déroulant à température modérée ne mettent en jeu que des processus superficiels (¹⁰). Cette méthode de dopage paraît donc convenir à l'étude de telles réactions. Mais il est alors douteux que la totalité des hétérocations s'incorpore effectivement à l'oxyde hôte.

Nous nous sommes donc proposés de comparer l'efficacité de ces deux procédés de dopage. Les variations de conductivité électrique d'un solide constituent actuellement le seul critère de dopage couramment utilisé. Il est essentiel, cependant, de procéder simultanément à l'analyse chimique ainsi qu'à l'étude texturale et structurale des catalyseurs dopés.

Le premier chapitre décrit les matières premières et les techniques expérimentales.

Le second concerne l'étude par spectrographie infrarouge de la chimisorption de l'hydrogène et de l'éthylène sur l'oxyde de zinc.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude cinétique de la réaction d'hydrogénation de l'éthylène en présence d'oxydes de zinc purs.

L'étude cinétique relative aux oxydes dopés fait l'objet du quatrième chapitre.

PREMIER CHAPITRE

MATIERES PREMIERES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - MATIERES PREMIERES. CONDITIONS D'ELABORATION DES CATALYSEURS.

A/ Hydroxyde de Zinc.

1/ Préparation

Suivant la méthode décrite par TEICHNER et ses collaborateurs (¹¹), l'hydroxyde de zinc est précipité par action de la soude sur le chlorure de zinc. Après de nombreux lavages, le précipité est dissous dans l'ammoniaque et la solution évaporée sous vide à 30°C. Le solide obtenu, bien cristallisé, est séché à 50°C jusqu'à poids constant.

La mise en oeuvre de cette méthode suggère les remarques suivantes.

Si le premier précipité d'hydroxyde n'est pas lavé très soigneusement, le produit cristallisé final contient encore des ions Cl^- en quantité non négligeable.

La dissolution de ce précipité dans l'ammoniaque est longue et exige des quantités de ce réactif très supérieures à celles

qui correspondent à la formation du complexe $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_4$.

L'emploi d'ammoniaque comme agent précipitant au lieu de la soude rend la dissolution ultérieure plus aisée ; cependant , l'élimination des ions Cl^- semble, dans ce cas, plus difficile.

Afin de diminuer les risques de carbonatation , il convient de réduire au minimum le temps de contact du gaz carbonique atmosphérique, d'une part avec les solutions alcalines, d'autre part avec le solide cristallisé final.

2/ Analyse

a) Perte au feu

Les hydroxydes provenant de trois lots distincts ont été soumis à une calcination sous air à 850°C (durée 12 heures). Les "pertes au feu" relatives à chaque lot diffèrent légèrement entre elles (tableau 1).

Tableau I

Lot n°	Perte de poids en %
1	19,4
2	22,4
3	20,2

b) Spectre infrarouge

La spectrographie infrarouge indique que les trois préparations sont légèrement carbonatées (cf. deuxième chapitre , section II, parag. C1). Après chauffage à 250°C sous vide d'un échantillon du lot n°1, la perte de poids atteint 90 % de la perte au feu à 850°C . A l'issue d'un traitement à 400°C sous pression réduite, elle s'élève à 99 % ; en outre, la teneur en carbone est inférieure à la sensibilité de l'analyse chimique et le spectre du solide est dépourvu des bandes d'absorption caractéristiques du carbonate

de zinc et des groupements hydroxyles. Il faut cependant remarquer que la sensibilité de la spectrographie infrarouge est assez médiocre dans le cas d'un oxyde de zinc préparé sous vide (voir dans ce chapitre, section II, parag.B3 ; au deuxième chapitre, section II, parag. C1).

c) Spectre d'arc

Les teneurs en métaux étrangers, déterminées par spectrographie d'arc sont les suivantes : Cu : qq. ppm

Pb : qq. ppm

d) Analyse radiocristallographique

D'après les clichés de diffraction X , les solides obtenus ont une structure orthorhombique, ce qui correspond à la variété ξ de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ en accord avec les données de la littérature ⁽¹¹⁾⁽¹²⁾.

e) Conclusions

La méthode de préparation utilisée conduit à un hydroxyde de zinc ξ contenant de faibles quantités de carbonate de zinc et dont la teneur en eau dépasse légèrement celle de $\text{ZnO}, 1\text{H}_2\text{O}$. Les proportions d'eau et de carbonate varient d'une préparation à l'autre.

3/ Frittage

La surface spécifique de l'oxyde engendré par chauffage de l'hydroxyde sous vide ou sous air, varie d'un lot d'hydroxyde à l'autre. Le tableau 2 rassemble quelques résultats relatifs à une durée de chauffage de 12 heures.

Tableau 2

Lot n°	Surface spécifique mesurée après chauffage à 400°C sous vide, en m ² /g	Surface spécifique mesurée après calcination à 850°C sous air, en m ² /g
1	12,5	1,9
2	20,2	3,4
3	10,4	0,9

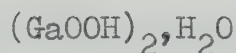
B/ Hydroxydes de Lithium et de Gallium1/ Hydroxyde de lithium

Le réactif RP est un monohydrate de formule $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ comme l'indiquent les diagrammes de diffraction X. Il présente une nette tendance à la carbonatation, laquelle s'accroît si ce composé est en solution.

2/ Hydroxyde de Gallium

L'attaque chlorhydrique du Gallium (fourni par la Compagnie PECHINEY) conduit à une solution contenant exclusivement des cations Ga^{3+} (¹³). L'hydroxyde est précipité de cette solution par NH_4OH en quantité stoechiométrique. Après de nombreux lavages, nécessaires à l'élimination des ions Cl^- , le précipité, séché sous vide, a pour formule brute $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, formule déterminée par calcination à 1100°C. Il est en effet indispensable d'opérer à cette température pour que le solide ne reprenne pas d'eau au cours du refroidissement (^{14a}).

L'analyse radiocristallographique montre que l'hydroxyde de gallium ainsi préparé présente la structure du monohydrate $\text{GaO}(\text{OH})$, seul hydrate isolé de façon certaine jusqu'à présent (^{14a}) (^{14b}). La formule exacte du solide obtenu est donc :



C/ Méthodes d'élaboration des catalyseurs

1/ Oxyde de Zinc pur.

L'activité de l'oxyde de zinc dans la réaction d'hydrogénation de l'éthylène est due à la présence d'une phase superficielle non stoechiométrique contenant des atomes de zinc interstitiels en excès, plus ou moins ionisés, dont la concentration dépend du traitement thermique préalable ⁽⁷⁾⁽⁸⁾.

Le solide non stoechiométrique peut être élaboré directement à partir de l'hydroxyde, par chauffage sous pression réduite à température modérée. Ce procédé appelé procédé I dans ce mémoire, a été appliqué dans les conditions suivantes :

- produit de départ : lot n°1
- traitement thermique : 120°C pendant 2 heures, puis 400°C pendant 12 heures.
- pression : inférieure à 3.10^{-6} torr.

Le plus souvent, un oxyde de zinc non stoechiométrique est d'après la littérature, préparé en deux étapes :

1°) formation de l'oxyde par chauffage sous air à haute température de sels de zinc tels que l'oxalate, le carbonate ou le nitrate.

2°) activation sous pression réduite ou en atmosphère d'hydrogène, à des températures n'excédant pas 500°C.

La nécessité d'éliminer l'anion du sel de départ exige, pour le premier traitement, des températures supérieures à 600°C, ce qui affecte notablement la texture du catalyseur obtenu. Si la substance mère est $\text{Zn}(\text{OH})_2$, il n'est pas nécessaire d'opérer à des températures si élevées. Cependant, l'un des buts de notre travail étant de comparer les méthodes de dopage à haute et basse températures (cf. quatrième chapitre), nous avons mis en oeuvre le procédé suivant (procédé II) :

- calcination de $\text{Zn}(\text{OH})_2$, provenant du lot n°2, à 850°C sous air pendant 12 heures.
- chauffage sous pression réduite ($< 3.10^{-6}$ torr) à 450°C pendant 36 heures.

L'incidence sur l'activité catalytique des divers facteurs intervenant dans les deux procédés sera examinée au cours du troisième chapitre (sections III et IV).

2/ Oxydes de Zinc contenant des cations étrangers.

Suivant une méthode déjà décrite (⁷), l'hydroxyde de zinc est imprégné d'une solution aqueuse de lithine ou d'une solution ammoniacale d'hydroxyde de gallium. Dans ce dernier cas, il s'agit d'ailleurs plutôt de suspension ammoniacale car quelle que soit la concentration en ammoniacque, la dissolution est incomplète et ceci contrairement aux données de la littérature (¹⁴).

Après séchage sous vide à température ambiante, les produits obtenus sont traités suivant l'un des procédés décrits plus haut.

L'étude de la composition chimique, de la texture et de la structure des catalyseurs dopés selon ces deux procédés fait l'objet de la section II du quatrième chapitre.

D/ Réactifs gazeux.

Le krypton et l'hélium sont fournis par la société L'AIR LIQUIDE, en ampoules de Pyrex scellées de contenance 1 litre.

L'hydrogène, l'éthylène, l'éthane et l'oxygène, de même provenance, sont livrés en tubes métalliques d'un litre de capacité, sous une pression maximale de 100 kgf/cm². L'éthylène, l'éthane, l'hélium et le krypton sont purs à 99,9 %, l'oxygène à 99,99 %, l'hydrogène à 99,998 %.

SECTION II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A/ Appareillage relatif à l'étude cinétique.

La réaction d'hydrogénation de l'éthylène s'accompagnant d'une diminution du nombre de molécules, la mesure des variations de la pression en fonction du temps dans une enceinte réactionnelle à volume constant permet d'effectuer l'étude cinétique de cette réaction.

L'appareillage utilisé, de type classique, a déjà été décrit en détail (^{7a})(¹⁵). Il se compose de trois parties :

- le groupe de pompage ,
- les dispositifs de stockage et d'introduction des gaz dans l'enceinte réactionnelle,
- la balance McBAIN et le circuit réactionnel.

Cette dernière partie a fait l'objet de quelques modifications (fig.1). En effet, l'emploi d'un ressort de silice au cours d'une étude cinétique présente certains inconvénients:

- limitation du poids de catalyseur employé,
- erreur sur la détermination et le contrôle de la température de la masse de contact,
- erreur sur la mesure de la pression initiale en raison de la lenteur obligatoire de l'introduction du mélange réactionnel (cf. troisième chapitre, section II, parag. C), et, pour la même raison, incertitude concernant la valeur de la vitesse initiale.

L'utilisation d'un tube laboratoire analogue à celui décrit par RUE (¹⁵) pallie ces divers inconvénients. Le catalyseur est alors déposé dans une nacelle fixe. Pour des quantités de catalyseur supérieures ou égales à 1 g une nacelle à trois étages a été employée.

D'autre part, il est nécessaire de pouvoir isoler le tube laboratoire du piège voisin. En effet, durant la réaction d'hydrogénation, ce piège est refroidi par un mélange acétone -

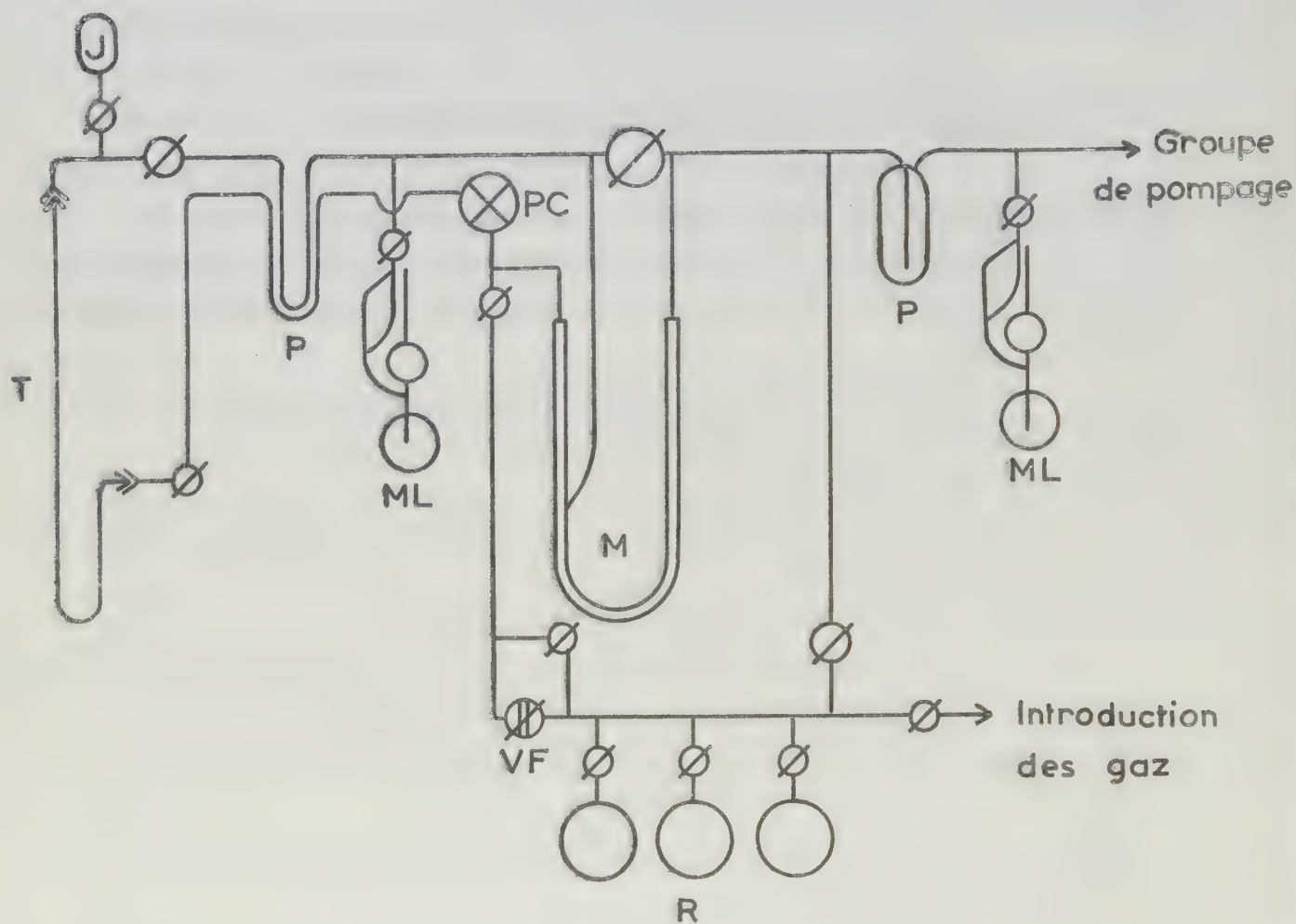


Figure I

Appareillage relatif à l'étude cinétique

- J jauge d'ionisation
- M manomètre à mercure
- ML jauge de McLEOD
- P piège
- PC pompe à circulation des gaz
- R rampe à gaz
- T tube laboratoire
- VF valve de FUGASSI

carboglace et la tension de la vapeur d'eau à la température de ce mélange (-78°C) est de 5.10^{-4} torr. La vapeur d'eau étant un inhibiteur de la réaction (troisième chapitre, section I, parag. B) , il est indispensable d'évacuer l'eau se trouvant dans le piège du fait de la décomposition de l'hydroxyde de zinc.

B/ Spectrographie infrarouge.

1/ Importance de la spectrographie infrarouge en catalyse hétérogène.

La détermination des mécanismes de chimisorption et des facteurs qui les influencent, est essentielle à la compréhension des processus de l'acte catalytique. La spectrographie infrarouge constitue de ce fait un outil de choix. Cependant, la portée des résultats obtenus dépend principalement du mode de préparation des échantillons. Celui-ci doit se rapprocher le plus possible du protocole utilisé pour l'étude cinétique proprement dite.

La spectrographie infrarouge permet également de suivre l'évolution du catalyseur au cours de son élaboration et constitue ainsi un moyen de contrôle efficace de la constitution du solide final. La présence de substances souvent indésirables telles que le gaz carbonique et l'eau adsorbée, de résidus de décomposition tels que les carbonates, nitrates ou oxalates peut être clairement mise en évidence. La définition de l'état de surface, dont PRETTE (16) a souligné l'importance, est ainsi précisée et les conditions de reproductibilité de l'étude cinétique en sont améliorées.

2/ Difficultés particulières à l'étude des poudres.

Le phénomène de diffusion intervient chaque fois que les dimensions des particules du solide ne sont pas négligeables devant la longueur d'onde du rayonnement.

L'emploi d'un support, parfois indispensable, est assez délicat. En effet, les supports commodes tels que l'alumine

ou la silice ont une inertie chimique discutable vis à vis de nombreux gaz. En outre, ils présentent des bandes d'absorption OH ou des bandes d'impuretés souvent gênantes, et ceci sans préjuger des interactions avec la phase active (effet de promotion texturale ou structurale).

La compression, qui donne à l'échantillon la forme d'une pastille de faible épaisseur, entraîne des modifications d'ordre textural. Dans certains cas, des changements de structure peuvent aussi intervenir.

3/ Préparation des échantillons.

- L'oxyde de zinc est préparé à partir de l'hydroxyde,
- soit sous vide à 400°C in situ (procédé I),
 - soit sous air à 400°C ou à 850°C,

la durée des traitements thermiques étant de 12 heures.

Seul le premier procédé engendre un solide non stœchiométrique et immédiatement actif dans la réaction d'hydrogénation de l'éthylène (cf. troisième chapitre, sections III et IV).

Le faisceau du spectrographe utilise étant horizontal, il est nécessaire d'assurer la cohésion des échantillons dans la position verticale. Deux méthodes peuvent être envisagées:

- la compression,
- la dispersion de la poudre entre deux lamelles d'une substance transparente à l'infrarouge (¹⁷).

a) échantillon préparé sous vide in situ.

L'emploi de la compression est à rejeter. En effet, les pastilles d'hydroxyde se désagrègent au cours de la déshydratation, même si celle-ci est conduite très lentement. L'emploi d'un support tel que la silice ou l'alumine permet d'éviter ce phénomène. Cependant ce procédé a dû être éliminé car l'alumine chimisorbe l'éthylène (¹⁸)(¹⁹) tandis que la silice présente une transparence très faible pour les nombres d'onde inférieurs à 2 000 cm⁻¹.

L'hydroxyde de zinc est donc dispersé entre deux lamelles de CaF_2 . La faible transmission de l'oxyde engendré par chauffage à 400°C sous vide limite considérablement la quantité de matière utilisable. Cette transmission n'est en effet que de 20 % pour un échantillon contenant 1 mg d'oxyde par cm^2 . Par contre, cette méthode permet d'élaborer le catalyseur dans les conditions mêmes de l'étude cinétique (cf. troisième chapitre, section III).

b) échantillons préparés sous air.

L'oxyde préparé au four à 400°C ou à 850°C est comprimé sous 3 t/ cm^2 moyennant quelques précautions déjà décrites par COURTOIS (^{20a}). Pour une densité de 10 mg/ cm^2 , la transmission des échantillons dépasse 20 % à 2 000 cm^{-1} . Ces échantillons sont alors désorbés à 400°C sous vide puis chauffés à la même température en présence d'oxygène sec (pression: 160 torrs).

4/ Appareillage.

a) Cellule d'analyse.

Les échantillons, comprimés ou dispersés entre deux disques de CaF_2 , sont déposés dans un support métallique et maintenus par un anneau à frottement doux. Ce support mobile est placé dans une cellule cylindrique en quartz ou en pyrex comportant à l'une de ses extrémités deux fenêtres en CaF_2 parallèles entre elles. Après avoir subi les traitements thermiques désirés à l'autre extrémité de la cellule, l'échantillon est placé vis à vis des fenêtres par glissement du support et l'on procède alors à l'enregistrement du spectre. Afin d'éviter la pollution de l'échantillon par la graisse d'un rodage, la deuxième extrémité de la cellule est scellée au chalumeau avant chaque série d'expériences.

Ce dispositif ne permet d'enregistrer les spectres qu'à la température ambiante, contrairement à celui décrit par TEICHNER et COURTOIS (²⁰). Il autorise, par contre, le traitement des échantillons in situ à des températures supérieures à 300°C .

Une cellule dite de référence, identique à la précédente, permet d'en compenser l'absorption propre. L'échantillon placé dans la cellule de référence est, préalablement à tout enregistrement, traité dans les mêmes conditions que l'échantillon d'analyse. Les spectres sont alors "différentiels".

b) Spectrographe.

Il s'agit d'un appareil PERKIN-ELMER, modèle 125, à réseau, muni d'un système d'expansion d'échelle. Ce dernier, monté extérieurement au spectrographe (²¹), utilise un décaleur d'origine et un enregistreur GRAPHISPOT, le facteur d'expansion étant de 3.

L'emploi de fenêtres en CaF_2 permet d'opérer dans de bonnes conditions dans le domaine de nombres d'onde s'étendant de 4 000 à 1 200 cm^{-1} .

C/ Techniques annexes.

1/ Mesure de la conductivité électrique.

La mesure de la conductivité électrique d'un catalyseur constitue l'une des voies les plus directes pour déceler l'existence éventuelle d'une relation entre la structure électronique et l'activité catalytique vis à vis d'un système réactionnel donné.

Nous avons, à cet effet, utilisé la cellule de conductivité mise au point par ARGHIROPOULOS (⁸). Les valeurs mesurées sont relatives à une hauteur l de poudre égale à 0,7 cm. La section s des électrodes étant de 0,7 cm^2 , le rapport l/s vaut 1 cm^{-1} et les résultats sont exprimés directement en $\text{ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

2/ Mesure des surfaces spécifiques.

Les surfaces spécifiques ont été déterminées par la méthode BET, l'adsorbant étant le krypton. Les mesures ont été effectuées soit par gravimétrie à la balance McBAIN, soit par volumétrie pour les solides de faible surface (moins de 2 m^2/g).

L'adoption du krypton comme fluide de mesure des surfaces spécifiques a soulevé certains problèmes récemment évoqués par RANC (²²). Ils concernent :

- la valeur de la tension de vapeur p_0 du krypton à la température de l'azote liquide. Il importe de choisir entre la tension de vapeur du solide et celle du liquide surfondu.
- la grandeur de l'aire σ occupée par un atome de krypton adsorbé à la même température.

Les données citées par RANC, c'est à dire :

$\sigma = 21,5 \text{ \AA}$ en choisissant pour p_0 la tension de vapeur du solide,

$\sigma = 19,5 \text{ \AA}$ en utilisant la tension de vapeur du liquide surfondu,

fournissent des résultats concordants entre eux.

De plus, les valeurs des surfaces mesurées, pour un même solide, par les méthodes gravimétrique et volumétrique sont en bon accord, l'écart n'excédant pas 5 % .

DEUXIEME CHAPITRE

ETUDE PAR SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE DE LA CHIMISORPTION DE L'HYDROGENE ET DE L'ETHYLENE SUR L'OXYDE DE ZINC

I - GENERALITES ET RESUME DES TRAVAUX ANTERIEURS.

L'application de la spectrographie infrarouge à l'étude des propriétés physicochimiques de l'oxyde de zinc est assez récente. Les premiers travaux, parus en 1958 et 1959, concernaient les relations entre l'absorption infrarouge et la concentration électronique de monocristaux (²³⁻²⁶). Un peu plus tard, la chimisorption de CO (²⁷)(²⁸), CO₂ (²⁷)(²⁹), H₂(³⁰) sur l'oxyde en poudre a fait l'objet de quelques publications.

A/ Relation entre la concentration électronique et l'absorption infrarouge.

ARNETH (²³) et THOMAS (²⁶) ont travaillé avec des monocristaux d'oxydes purs ou dopés. Ils ont d'abord montré que le coefficient d'absorption croît avec la longueur d'onde du rayonnement et ont mis en évidence deux maxima d'absorption situés à 990 cm⁻¹ et 870cm⁻¹.

Rappelons que le coefficient d'absorption α est défini

par la relation :

$$\text{Log } \frac{I_0}{I} = \alpha d$$

d étant l'épaisseur de cristal traversé par le rayonnement, I_0 et I les intensités incidente et transmise respectivement.

Ces deux auteurs ont d'autre part établi que, pour une même longueur d'onde, le coefficient d'absorption est proportionnel à la concentration en électrons libres. La chimisorption d'hydrogène à haute température entraîne simultanément ⁽²³⁾ une augmentation de la conductivité électrique et du coefficient d'absorption mesuré entre 2 et $6/\mu$ ($5\ 000$ – $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$).

D'après MATSUSHITA et NAKATA ⁽³¹⁾, la concentration en électrons libres de l'oxyde de zinc en poudre et son coefficient α varient dans le même sens. En effet, les variations de l'absorption provoquées soit par un traitement thermique sous pression réduite, soit par la chimisorption d'oxygène ou d'hydrogène, vont dans le même sens que les variations de conductivité électrique.

Mais les porteurs de charge ne sont peut-être pas les seuls responsables des variations de transmission observées au cours des traitements sous vide. L'intervention des lacunes d'oxygène ou des atomes de zinc interstitiels en excès n'est pas à exclure ⁽²⁷⁾.

La non-stoechiométrie du solide a été également invoquée pour rendre compte de l'existence de bandes d'absorption dans la région $1\ 600$ – $1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ ⁽²⁷⁾⁽³¹⁾. Cette hypothèse nous paraît beaucoup plus discutable (voir section II, parag. C1 de ce chapitre). En effet, les échantillons d'oxyde pour lesquels ce phénomène a été constaté provenaient soit du nitrate, soit du carbonate, soit de l'oxalate de zinc, sels dont les anions présentent des bandes dans la région considérée.

B/ Chimisorption de l'hydrogène sur l'oxyde de zinc.

La détermination des mécanismes de chimisorption de l'hydrogène sur l'oxyde de zinc a fait, depuis une trentaine d'années,

l'objet de nombreux travaux. La volumétrie fut la première technique utilisée. Un peu plus tard, les mesures de conductibilité électrique effectuées soit sur monocristaux, soit sur poudres, apportèrent leur contribution à la solution de ce problème. Quant à la spectrographie infrarouge, elle n'a été employée que tout récemment ⁽³⁰⁾. Les résultats expérimentaux fournis par ces diverses techniques suggèrent que la surface du solide est hétérogène du point de vue énergétique. Le vocable d'hétérogénéité a d'ailleurs fait l'objet de plusieurs interprétations.

La première, due à H.S. TAYLOR ⁽³²⁾ et reprise par la suite par de nombreux auteurs, suppose une hétérogénéité a priori de la surface catalytique. Celle-ci comprendrait plusieurs types de sites d'adsorption, chaque type étant caractérisé par une valeur particulière de la chaleur et de l'énergie d'activation d'adsorption.

La théorie de la couche limite ⁽³³⁾ et la théorie électronique de la catalyse ⁽⁵⁾ considèrent l'ensemble formé par les particules chimisorbées et le réseau de l'adsorbant comme un système quantique unique. Elles introduisent le concept de "non-homogénéité induite", celle-ci pouvant apparaître même dans le cas d'une surface initialement homogène au sens de TAYLOR.

1/ Données expérimentales.

Dans le domaine des températures modérées (25-300°C), l'étude de l'adsorption de H₂ sur l'oxyde de zinc non stoechiométrique a donné lieu à diverses observations.

Les isobares d'adsorption présentent en général deux maximums (réf. ⁽³⁴⁾ à ^(38a), tableau 3, figure 8). De récents travaux ont même mis en évidence quatre maximums ^(38b).

Le premier maximum est supprimé par une oxydation préalable de la surface ^(38a).

Des phénomènes d'adsorption-désorption de l'hydrogène se manifestent au cours d'une élévation de température sous pression constante ⁽³⁶⁾ ^(39a).

Tableau 3

Positions des extremums des isobares d'adsorption
de H₂ sur ZnO (ex oxalate)

Référ.	Température de préparation (°C)	Traitement activant	Pression d'hydrogène (torrs)	1er maximum (°C)	minimum (°C)	2ème maximum (°C)
(34a)	450	450°C sous vide	760	80	97	218
(34b)	400	400°C sous vide	760	70	100	280
(35a)	450	450°C sous vide	715	50	105	200
(35b)	900	idem (35a)	715	70	135	190
(36)	450	450°C sous vide + 300°C sous H ₂ +420°C sous vide	400	80	110	200
(37)	400	400°C sous vide	600	55	70	200
(38a)	450	375°C sous vide	70	60	160	300

Par ailleurs, la cinétique de chimisorption de H₂ obéit à l'équation d'ELOVICH (34a, 35b, 36, 39b, 39c, 40a) (pour l'équation d'ELOVICH, voir (40b)). Dans certains cas, les diagrammes d'ELOVICH relatifs aux quantités adsorbées (34a) (35b, 36, 39b) ou aux

variations de conductivité électrique mesurées durant l'adsorption (^{8a}), fournissent deux droites de pentes distinctes.

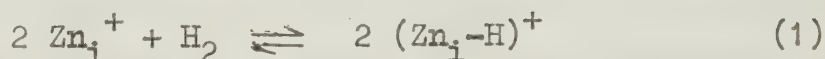
Enfin, deux bandes d'absorption infrarouge apparaissent à 3500 et 1710 cm^{-1} quand l'oxyde de zinc est traité par H_2 entre 30°C et 120°C (³⁰).

2/ Discussion.

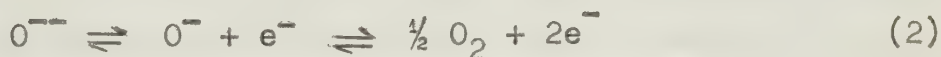
Les résultats précédents sont généralement interprétés en admettant l'intervention de deux modes de chimisorption mettant en jeu trois types de sites.

a) Nature des sites et des liaisons mis en jeu.

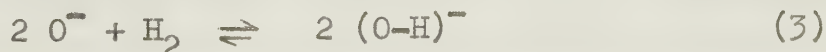
Dans le cas d'un oxyde préalablement chauffé sous vide, donc non stoechiométrique, il est généralement admis (^{8a})(³⁰)(^{34b})(^{38a})(^{41a}) qu'un type de sites est constitué d'atomes de zinc interstitiels plus ou moins ionisés. L'hydrogène formerait le complexe covalent $(\text{Zn}_i\text{-H})^+$, suivant la réaction :



La chimisorption de H_2 pourrait également mettre en jeu des ions oxygène O^- , engendrés au cours du traitement sous vide par les réactions suivantes :

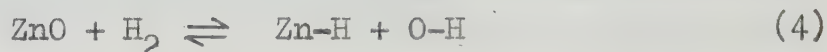


Les ions O^- concurrenceraient les ions Zn_i^+ dans cette adsorption, la liaison restant essentiellement covalente (^{8a})(³⁰)(^{35b}) :



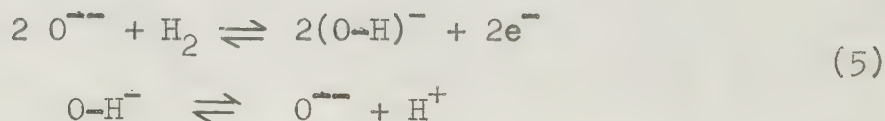
EISCHEMS a observé que le rapport entre le nombre de groupements O-H et Zn-H formés reste constant quand la température

croît de 30°C à 130°C (³⁰). A 30°C, ce rapport est indépendant de la pression d'hydrogène et EISCHEMS admet le processus de chimisorption suivant :



D'après CIMINO (^{35b})(⁴²), l'importance de la contribution des ions O^- augmente à mesure que la température s'élève dans l'intervalle 80-200°C. En outre, la chimisorption sur les ions Zn_i^+ serait prépondérante aux faibles taux de recouvrement de la surface, le rapport $\frac{[\text{O-H}]}{[\text{Zn-H}]}$ et la concentration en électrons libres augmentant de façon concomitante avec le recouvrement (⁴²).

Au dessus de 200°C, l'intervention d'un processus ionique est généralement admise (^{34b})(^{35b})(^{41a})(⁴²)(⁴³). Les sites mis en jeu seraient des ions O^{--} réagissant de la manière suivante :



Ce processus implique une énergie d'activation élevée et entraîne une importante augmentation de la conductivité électrique de ZnO, en relation directe avec la quantité d'hydrogène chimisorbé.

EISCHEMS (³⁰) suggère cependant que l'hydrogène est adsorbé lentement sous forme ionique dès 30°C. L'absence de variation de la conductivité électrique du solide au cours de la chimisorption à cette température serait alors due au piégeage des électrons libérés (⁴⁴).

Dans le cas d'un oxyde de zinc stoechiométrique ou proche de la stoechiométrie, seuls les ions O^- et O^{--} seraient présents à la surface du solide. La chimisorption de l'hydrogène sous forme ionique interviendrait alors, d'après les mesures de conductivité électrique, dès 25°C (^{8a}).

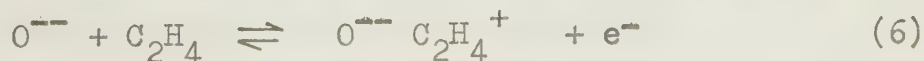
b) Contribution des divers types de sites.

H.A. TAYLOR et KESAVULU (^{38a}) attribuent l'existence de deux maximums sur les isobares d'adsorption à l'intervention successive des atomes de zinc interstitiels et des ions O^{--} . MORRISON (⁴³) incrimine les ions O^- et O^{--} . Selon EISCHEMS (³⁰), le premier maximum est le fait des formes covalentes de chimisorption $(Zn-H)^+$ et $(O-H)^-$, le second étant dû à l'adsorption d'hydrogène sous forme ionique. Pour CIMINO (^{35b})(⁴²), chaque maximum serait imputable à un complexe covalent, le complexe $(Zn-H)^+$ intervenant à basse température.

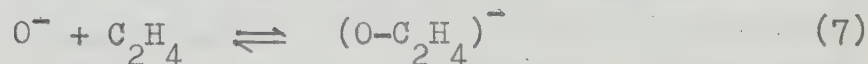
La signification physique de l'équation d'ELOVICH a été très discutée (^{40b}). Dans le cas de ZnO, il faut distinguer entre les modèles dynamiques et les modèles statiques de chimisorption. Les premiers admettent la création de sites au cours de l'adsorption (³³)(^{35b})(^{39c})(^{40c})(⁴²). Certains d'entre eux font intervenir deux types de sites et justifient ainsi l'obtention de deux droites distinctes dans les diagrammes d'ELOVICH (^{35b}). Les seconds impliquent une hétérogénéité a priori de la surface catalytique (^{40a}). Repoussant l'hypothèse de l'intervention de deux modes de chimisorption sur une surface énergétiquement uniforme, KUBOKAWA admet que l'énergie des sites d'adsorption est répartie suivant une fonction continue de distribution, la chaleur d'adsorption et l'énergie d'activation d'adsorption variant dans le même sens (^{41b})(^{41c}).

C/ Chimisorption de l'éthylène sur l'oxyde de zinc.

La seule publication parue à ce sujet concerne des mesures de conductivité électrique effectuées sur des oxydes de zinc en poudre, purs ou dopés, stoechiométriques ou non (^{8a}). Une chimisorption de type ionique caractérisée par une importante augmentation de la conductivité électrique du solide, se manifeste dans le cas des solides stoechiométriques. Le processus proposé est le suivant :



En présence d'oxydes non stoechiométriques, donc riches en électrons libres, l'adsorption mettrait en jeu des complexes covalents :



II - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION .

A/ Conditions expérimentales.

La chimisorption de H_2 et C_2H_4 a été étudiée dans l'intervalle de températures $25^\circ C - 400^\circ C$, la pression des gaz variant de 100 à 400 torrs. La durée des traitements thermiques effectués en présence des réactifs est fixée à 15 heures, sauf mention spéciale.

Dans le cas de l'éthylène, les bandes d'absorption propres à la phase gazeuse risquent de masquer celles de la phase adsorbée. Aussi les spectres sont-ils enregistrés avant et après mise sous vide à température ambiante. Par contre, l'évacuation de l'hydrogène gazeux à la température ordinaire n'affecte pratiquement pas l'allure des spectres.

Les méthodes de préparation des échantillons sont décrites au premier chapitre (section II, parag. B3).

B/ Chimisorption de H_2 et C_2H_4 sur un oxyde de zinc préparé sous vide.

Le solide engendré par décomposition de l'hydroxyde à $400^\circ C$ sous vide ne présente aucune bande d'absorption. Sa transparence décroît légèrement et de façon continue entre 4000 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} . Elle atteint 20 % à 4000 cm^{-1} .

1/ Chimisorption de l'hydrogène.

L'introduction d'hydrogène sous des pressions variables

ne provoque l'apparition d'aucune bande. Cependant, à partir de 150°C, la diminution continue de transmission observée avec l'oxyde vierge dans l'intervalle 4000-1200 cm^{-1} s'accroît à mesure que la température de chimisorption s'élève jusqu'à 400°C. Ce phénomène peut être attribué à un accroissement de la concentration en électrons libres du solide. En effet, l'enrichissement en électrons libres de l'oxyde non stoechiométrique devient notable à partir de 200°C, l'hydrogène s'adsorbant alors partiellement sous forme ionique (voir section I, parag. B2). Or, d'après ARNETH (²³), pour un nombre d'onde $\bar{\nu}$ donné, le rapport $\frac{d\alpha}{d\bar{\nu}}$ (α : coefficient d'absorption) croît nettement avec la concentration électronique.

Il est possible que la diminution de transmission observée masque la formation d'une bande dans le domaine des fréquences caractéristiques des groupements O-H, cette bande pouvant résulter aussi bien d'une adsorption covalente (équation [3]) que d'une adsorption ionique (équation [5]). Cependant les résultats obtenus avec des oxydes stoechiométriques (parag.C2) suggèrent que l'hydrogène adsorbé sous forme ionique ne produit pas de bandes décelables. Cette hypothèse a d'ailleurs déjà été avancée par EISCHEMS (³⁰). Cet auteur a observé, entre 30°C et 120°C, deux bandes d'absorption situées à 3500 cm^{-1} et 1710 cm^{-1} qu'il attribue respectivement aux complexes covalents O-H et Zn-H. Nous n'avons pas mis en évidence ces bandes. Ce désaccord peut s'expliquer par le fait que, dans notre cas, la quantité de matière traversée par le faisceau est très faible (limitation expérimentale due à l'opacité du solide).

2/ Chimisorption de l'éthylène.

a) Résultats expérimentaux.

Chauffé en atmosphère d'éthylène entre 25°C et 200°C, l'oxyde de zinc présente dès 80°C, deux groupes de bandes d'absorption de faible intensité (fig.2) :

$$(A) \begin{cases} 2960 - 2915 \text{ cm}^{-1} \\ 2850 \text{ cm}^{-1} \end{cases} \quad (B) \begin{cases} 1540 \text{ cm}^{-1} \\ \text{incurvation vers} \\ 1420 \text{ cm}^{-1} \end{cases}$$

A 200°C, deux bandes individualisées apparaissent à 2960 cm^{-1} et 2915 cm^{-1} , tandis que l'intensité de la bande située à 1540 cm^{-1} augmente.

La chimisorption d'hydrogène sur un oxyde de zinc prétraité à 200°C par C_2H_4 entraîne, dès 80°C, la formation d'une nouvelle bande vers 1380 cm^{-1} tandis que l'intensité de la bande présente à 2850 cm^{-1} croît légèrement. Un tel traitement ne modifie pas les caractéristiques de la bande observée à 1540 cm^{-1} . Par contre, si l'éthylène se chimisorbe sur un solide préalablement traité par l'hydrogène à 250°C, seules sont observées les bandes du groupe (A), leur intensité étant cependant très faible.

b) Existence de deux types d'individualités adsorbées.

Etant donné la faible intensité des variations en cause, il semble difficile de tirer des conclusions très précises concernant la nature des individualités chimisorbées. Cependant, les résultats précédents indiquent que l'adsorption de C_2H_4 sur l'oxyde de zinc non stoechiométrique entraîne dès 80°C la formation d'un complexe difficilement hydrogénable caractérisé par une bande d'absorption située à 1540 cm^{-1} . La présence de bandes à 2915 et 2850 cm^{-1} peut se justifier par la formation de groupements $-\text{CH}_2-$ bien que la bande de la vibration de déformation correspondante soit peu marquée.

L'hypothèse de la formation de groupements $-\text{CH}_3$ en l'absence d'hydrogène chimisorbé ou gazeux, accréditée par l'existence d'une bande à 2960 cm^{-1} , peut être écartée pour les raisons suivantes :

- la bande de la vibration de déformation symétrique, située habituellement vers 1380 cm^{-1} est manquante.
- un traitement dans l'hydrogène à 200°C n'augmente pas l'intensité

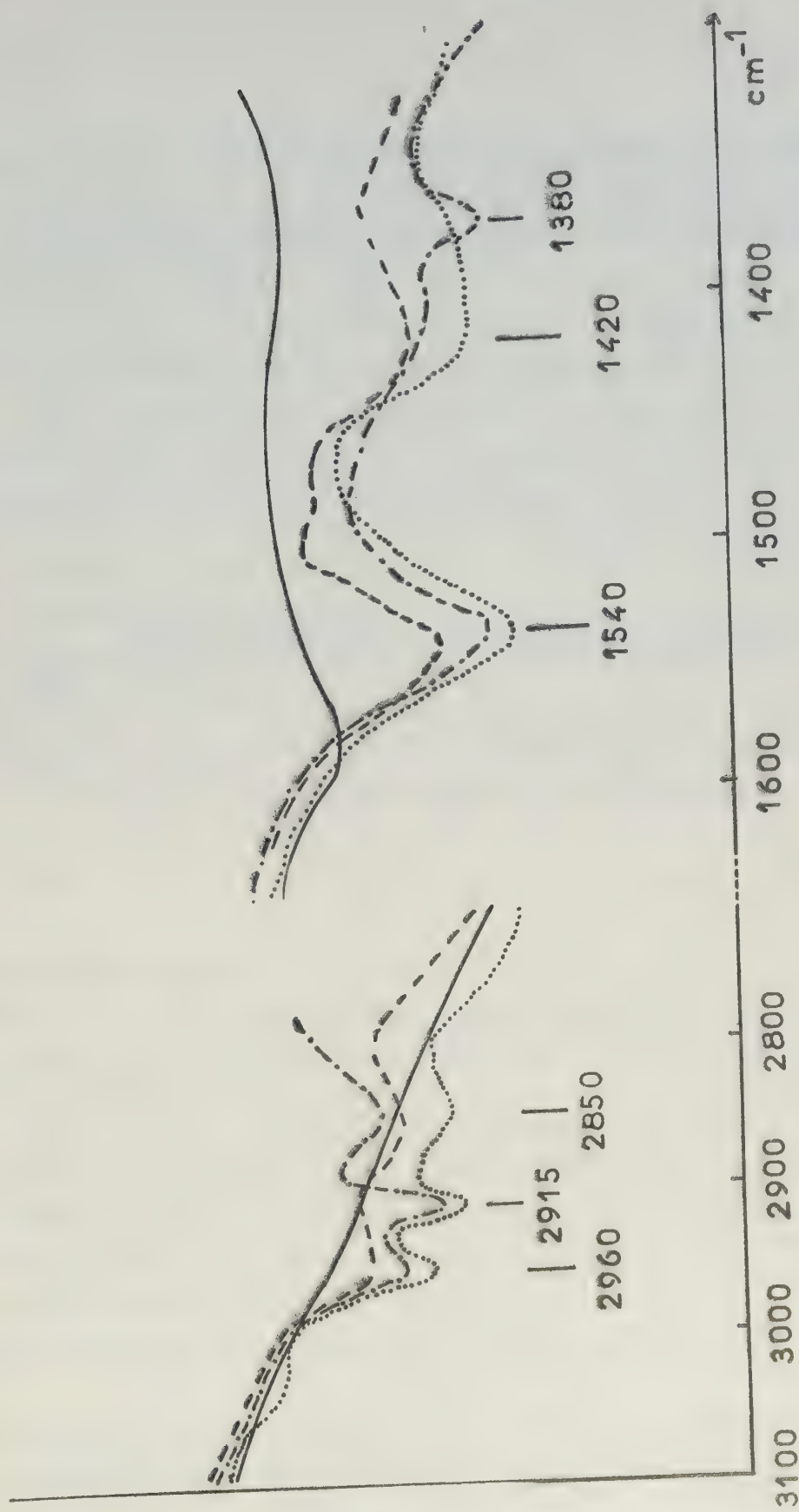


Figure 2

Spectres infrarouges de ZnO

— Solide initial

- - - Après chimisorption de C_2H_4 à 80°C Après chimisorption de C_2H_4 à 200°C .- . - . - Après chimisorption de H_2 à 80°C et 150°C sur un échantillon préalablement traité par C_2H_4 à 200°C .

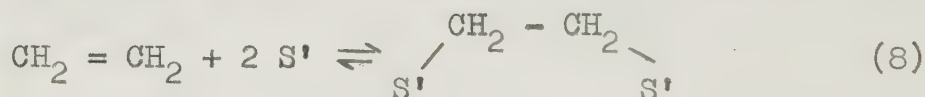
de la bande observée initialement à 2960 cm^{-1} , bien que l'hydrogénation soit effective comme le montre l'apparition d'une bande d'absorption vers 1380 cm^{-1} , typique des groupements $-\text{CH}_3$ (fig.2).

La bande observée à 1540 cm^{-1} n'étant pas altérée par le traitement hydrogénant, il semble que la chimisorption de C_2H_4 sur un oxyde de zinc vierge engendre deux espèces distinctes :

- l'une aisément hydrogénable, contenant des groupements $-\text{CH}_2-$,
- l'autre, peu réactive, caractérisée par une bande permanente à 1540 cm^{-1} et qui pourrait également être responsable de la présence d'une bande à 2960 cm^{-1} .

c) Nature de l'individualité du premier type.

L'hypothèse de la chimisorption de C_2H_4 sur deux sites superficiels voisins (chimisorption "associative") est généralement admise dans le cas des catalyseurs au nickel ⁽¹⁾. Elle a été reprise par YATES ⁽¹⁸⁾ au cours de ses travaux concernant l'alumine.



Dans le cas de ZnO , cette hypothèse semble difficilement applicable si les sites considérés sont des ions oxygène. En effet la distance $\text{O} - \text{O}$, voisine de $3,20\text{ \AA}$ ⁽⁴⁴⁾ et ne variant pratiquement pas si l'oxyde est chauffé sous vide ⁽⁴⁵⁾, est trop élevée par rapport à la distance $\text{C} - \text{C}$ dans les groupements $\text{CH}_2 - \text{CH}_2-$, soit $1,52\text{ \AA}$.

Ce mode de chimisorption peut s'envisager si les sites d'adsorption intéressés sont soit deux ions Zn_i^+ , soit l'ensemble $(\text{O}^-, \text{Zn}_i^+)$. En effet, la distance minimale des deux ions constituant ces paires de centres actifs, bien que difficilement mesurable, est certainement très inférieure à l'intervalle séparant deux ions oxygène.

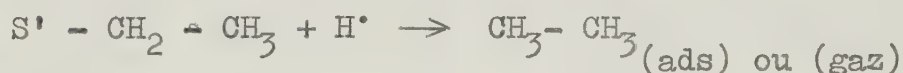
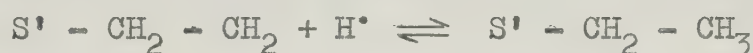
Cependant, ARGHIROPOULOS ^(8a) a admis que la chimisorption de C_2H_4 sur ZnO ne met en jeu qu'un seul site d'adsorption.



Ce mécanisme paraît plus plausible que le précédent car il engendre une individualité plus réactive.

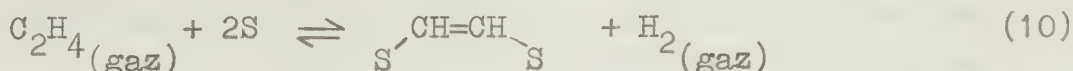
La nature des sites S' doit alors être discutée. La chimisorption de C_2H_4 sur un oxyde de zinc stoechiométrique, riche surtout en ions O^{2-} , ne produit aucune bande d'absorption (voir plus loin). L'apparition des bandes précédentes semble donc liée à la présence d'une phase superficielle non stoechiométrique, c'est-à-dire à l'existence d'ions Zn_i^+ et O^- en nombre suffisant. Or, se basant sur les résultats de ses mesures de conductivité électrique, ARGHIROPOULOS identifie les sites S' aux ions O^- (^{8a}). Le processus d'adsorption proposé par cet auteur permet donc de rendre compte de nos résultats.

D'autre part, l'apparition de groupements $-CH_3$ doit résulter de l'intervention des réactions :



d) Nature de l'individualité du deuxième type.

Elle peut être identifiée au groupement vinylidène $S' - \text{CH}=\text{CH} - S$, (S désignant un site d'adsorption). Ce groupement est analogue au complexe "acétylénique" invoqué au cours de travaux concernant l'adsorption de C_2H_4 sur le nickel (⁴⁶)(⁴⁷) et dont la réactivité vis à vis de l'hydrogène est très faible (⁴⁷). Il proviendrait de la réaction suivante :



En effet, la fréquence de la vibration de valence $C=C$ se situe pour, les hydrocarbures éthyléniques gazeux, entre

1620 et 1680 cm^{-1} . Si les atomes de carbone sont très fortement liés au solide, ce que suggèrent les résultats du troisième chapitre (section III, parag. A et C), cette vibration doit être affaiblie. D'après la relation :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

où μ est la masse réduite du système vibrant et k la constante de force de la vibration, sa fréquence doit être notablement abaissée. La valeur observée en présence de ZnO , soit 1540 cm^{-1} , trouve ainsi sa justification.

En outre, la fréquence de la vibration de valence C-H du groupement vinylidène doit, d'après la relation précédente, être inférieure à la valeur mesurée chez les hydrocarbures éthyléniques gazeux, c'est-à-dire 3010 à 3040 cm^{-1} . Il est donc possible de rendre compte de la présence d'une bande d'absorption à 2960 cm^{-1} .

Il est vrai qu'EISCHENS (⁴⁸), étudiant la chimisorption de C_2F_4 sur du nickel vierge, n'a pas observé de bande d'absorption dans l'intervalle 1600-1300 cm^{-1} . Mais le complexe mis en évidence au cours de ces mesures est aisément hydrogénable. Il n'est donc guère identifiable au complexe "acétylénique".

D'autre part, réalisant avec de l'alumine γ des expériences identiques aux précédentes, nous avons obtenu des spectres analogues à ceux fournis par l'oxyde de zinc, l'intensité des bandes d'absorption étant cependant beaucoup plus grande, en raison, en particulier, de la bonne transmission de l'adsorbant (¹⁹) :

- bande nette vers 1570 cm^{-1} , demeurant inaltérée par un traitement hydrogénant.
- absence de cette bande si la surface de l'adsorbant est préalablement chauffée en atmosphère d'hydrogène.

YATES (¹⁸), travaillant avec des aluminas γ n'a pas observé cette bande d'absorption. Ce désaccord peut cependant se justifier car l'adsorbant utilisé par cet auteur était riche en hydro-

xyles superficiels.

L'apparition d'une bande d'absorption dans la région $1500-1600\text{ cm}^{-1}$ au cours de la chimisorption de C_2H_4 sur l'oxyde de zinc ou l'alumine activés sous vide pourrait donc être liée à l'intervention d'ions oxygène comme sites d'adsorption du radical vinylidène. Mais dans le cas de ZnO , seuls les ions O^- devraient être incriminés car la chimisorption de C_2H_4 sur un solide riche surtout en O^- superficiels (parag. C3) ne produit aucune bande d'absorption. Or, des considérations d'ordre stérique écartent l'hypothèse d'un pontage du groupement $-\text{CH}=\text{CH}-$ entre deux ions O^- .

Comme il est peu probable que deux réactions aussi différentes que (9) et (10) mettent en jeu les mêmes sites, la réaction (10) doit vraisemblablement intéresser deux ions zinc interstitiels plutôt qu'une paire (O^- , Zn_i^+).

Enfin, la chimisorption de C_2H_4 sur un oxyde de zinc traité préalablement par H_2 à 150°C n'entraîne l'apparition d'aucune bande dans la région $1600-1300\text{ cm}^{-1}$ alors que les bandes situées vers 2900 cm^{-1} (groupe A) ne sont que faiblement marquées.

Il semble donc que, dans ce cas, les groupements vinylidènes ne se forment qu'en proportions négligeables. La présence de radicaux éthyl $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ est très probable mais l'absence de bandes relatives aux vibrations de déformation, due probablement au fait que les quantités de C_2H_4 chimisorbées sont très faibles, ne permet pas de caractériser ces radicaux.

C/ Chimisorption de H_2 et de C_2H_4 sur des oxydes de zinc préparés en atmosphère oxydante.

1/ Spectre des solides initiaux.

a) Oxyde de zinc préparé à 400°C sous air

Un échantillon de cet oxyde, d'une densité égale à 10 mg/cm^2 , accuse une transmission de l'ordre de 20 %. Cette valeur est voisine de celle obtenue avec l'oxyde préparé sous pression.

réduite mais elle correspond à une densité de matière dix fois supérieure. Le coefficient d'absorption de l'oxyde préparé sous air est donc beaucoup plus faible et ce résultat peut être attribué à sa pauvreté en électrons libres. En effet sa conductivité électrique, mesurée à 25°C, est inférieure à $10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ alors qu'elle atteint $10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pour le solide élaboré sous vide.

D'autre part, le spectre d'absorption présente trois bandes larges et peu intenses, centrées à 3450, 1515, et 1390 cm^{-1} respectivement. La première révèle la présence de groupements hydroxyles alors que les deux dernières semblent imputables à du carbonate de zinc. Il est vrai que le mode de préparation de l'échantillon implique que celui-ci soit en contact avec la vapeur d'eau et le gaz carbonique atmosphérique. Afin de réduire au maximum ce temps de contact (quelques minutes), un échantillon de ZnO a été élaboré par chauffage à 400°C, d'abord sous vide, puis sous oxygène sec (160 torrs) et enfin compression à la température ambiante (sous air). Son spectre d'absorption est identique à celui de l'oxyde préparé directement sous air.

Par contre, le spectre d'un échantillon préparé à 400°C sous vide à l'intérieur de la cellule infrarouge (voir plus haut) est dépourvu des bandes précédentes. Mais la sensibilité de la technique infrarouge est, dans ce cas, très médiocre (la densité de matière est de 1 mg/cm^2). Afin d'améliorer cette sensibilité, un échantillon de densité 2 mg/cm^2 a été préparé dans les mêmes conditions puis appauvri en électrons libres par un traitement sous oxygène sec (160 torrs) à 400°C à l'intérieur de la cellule, donc sans aucun contact avec l'atmosphère. Aucune bande d'absorption n'est alors observée.

Mais d'après des mesures effectuées au spectrographe de masse, la désorption entre 400°C et 500°C d'un échantillon préparé à 400°C sous vide engendre de la vapeur d'eau et du gaz carbonique. Les bandes d'absorption observées précédemment sont donc imputables, au moins en partie, à la présence de faibles quantités d'eau

et de carbonate de zinc résiduels. Leur absence sur le spectre de l'échantillon préparé directement sous vide s'explique par la faible densité de cet échantillon.

b) Oxyde de zinc préparé à 850°C sous air.

Malgré un broyage préalable, l'intensité de la lumière diffusée par ce solide est trop importante pour que le domaine spectral s'étendant au delà de 3300 cm^{-1} puisse être étudié dans de bonnes conditions. Par contre, la transmission de l'échantillon (densité: 10 mg/cm^2) atteint 50 % dès que $\bar{\nu}$ est inférieur à 2000 cm^{-1} . Son coefficient d'absorption est donc assez faible et ceci en raison de sa pauvreté en électrons libres. En outre, le spectre de ce solide est dépourvu de bandes d'absorption

c) Attribution des bandes d'absorption généralement observées sur ZnO dans l'intervalle $1600\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$

Travaillant avec des oxydes de zinc obtenus par décomposition du carbonate ou de l'oxalate, J.H. TAYLOR et C.H. AMBERG (²⁷) ont observé sur les solides vierges des bandes d'absorption situées à 1527 , 1389 , et 1333 cm^{-1} . Comme ces bandes persistent après chauffage à 570°C sous vide, ils les attribuent aux défauts de réseau de leurs matériaux. Il semble plutôt qu'elles soient imputables à des impuretés carbonées du type carbonate ou CO_2 adsorbé. Les arguments expérimentaux sont les suivants :

- à partir d'un hydroxyde de zinc laissé durant plusieurs mois au contact de l'air donc fortement carbonaté, comme le montre son spectre, nous avons obtenu, par chauffage à 400°C dans l'oxygène, un solide présentant des bandes d'absorption situées vers $1505\text{--}1520\text{ cm}^{-1}$, $1380\text{--}1390\text{ cm}^{-1}$, $1325\text{--}1330\text{ cm}^{-1}$ et $1210\text{--}1220\text{ cm}^{-1}$. Un traitement à 500°C dans l'oxygène ne les altère pratiquement pas.
- KESAVULU et TAYLOR H.A. (^{38a}) signalent qu'une désorption prolongée de l'oxyde de zinc à 500°C sous vide ne permet pas d'éliminer

complètement le gaz carbonique adsorbé.

- la chimisorption de CO_2 sur ZnO entraîne la formation de bandes d'absorption dans l'intervalle $1600-1300 \text{ cm}^{-1}$, leur position dépendant de la température de l'adsorption ⁽²⁷⁾₍₂₈₎.

2/ Chimisorption de l'hydrogène

Les expériences ont été effectuées avec des échantillons préparés à 400°C dans l'oxygène, les températures de chimisorption étant de $25, 150, 250$ et 400°C . A 25°C , le spectre du solide n'est pas modifié. Par contre, dès 150°C se manifeste une diminution de transmission sensible dans toute l'étendue du spectre. A 400°C , l'échantillon devient opaque. Ce phénomène peut être attribué à l'accroissement de la concentration en électrons libres provoqué par la chimisorption de l'hydrogène sous forme ionique. Les mesures d'ARGHIROPOULOS ^(8a) indiquent en effet que l'adsorption de l'hydrogène sur un oxyde stoechiométrique, se traduit par une forte augmentation de la conductivité électrique du solide, laquelle s'accroît quand la température de chimisorption s'élève.

Il semble donc que l'hydrogène adsorbé sous forme ionique ne produise pas de bandes décelables.

En outre, la réduction de l'oxyde suivant la réaction :



n'intervient pas de façon notable aux températures inférieures à 250°C car aucune bande caractéristique de l'eau n'est observée.

3/ Chimisorption de l'éthylène

Elle a été étudiée entre 25 et 350°C en présence d'un oxyde préparé à 850°C à l'air. Les phénomènes observés sont analogues aux précédents. Aucune bande d'absorption n'apparaît tandis que la transmission de l'échantillon, mesurée pour un nombre d'onde déterminé, varie en sens inverse de la température de chimisorption de

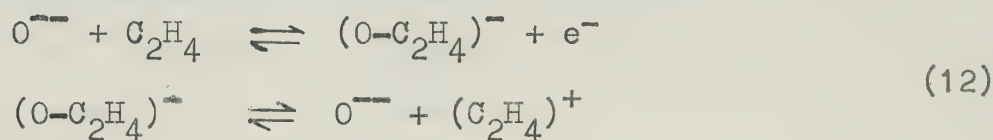
l'éthylène (tableau 4).

Tableau 4

Température de chimisorption °C	25	150	300
Transmission en % à 2000 cm ⁻¹	45	30	10

La transmission du solide initial mesurée à 2000 cm⁻¹ est de 50 %.

Ces résultats, conformes aux mesures de conductivité électrique (^{8a}), se justifient en admettant une chimisorption de type ionique mettant en jeu des ions O²⁻ selon le schéma suivant :



Contrairement aux complexes covalents invoqués pour la chimisorption de l'éthylène sur l'oxyde de zinc non stoechiométrique, le complexe ionique formé en présence de l'oxyde stoechiométrique serait donc inactif en infrarouge.

D/ Conclusions.

La chimisorption de l'hydrogène et de l'éthylène sur des oxydes de zinc stoechiométriques se traduit par un transfert électronique dans le sens gaz-solide mais elle ne produit pas de bandes d'absorption décelables.

En raison de sa richesse en électrons libres, l'oxyde de zinc non stoechiométrique possède un coefficient d'absorption très élevé et la sensibilité de la technique infrarouge est médiocre.

Il semble cependant qu'en présence de ce solide l'éthylène engendre deux espèces chimisorbées distinctes. L'une, aisément hydrogénable, serait de la forme $S' - CH_2 - CH_2^\bullet$. L'autre, peu réactive, serait adsorbée sur deux sites :

$$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \quad \quad S \end{array} = \begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \quad \quad S \end{array} .$$

Les sites S et S' peuvent être identifiés aux ions Zn_i^+ et O^- respectivement.

TROISIEME CHAPITRE

ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION D'HYDROGENATION DE L'ETHYLENE EN PRESENCE D'OXYDES DE ZINC PURS

I - GENERALITES ET RESUME DES TRAVAUX ANTERIEURS

Les travaux consacrés à l'hydrogénation catalytique de l'éthylène sont abondants et variés. Ils peuvent être caractérisés par différents facteurs :

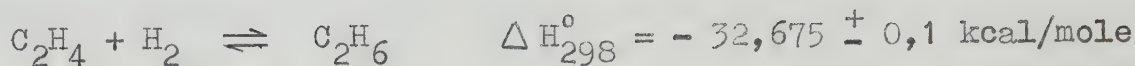
- la nature chimique de la phase active : métal, alliage, oxyde métallique,
- sa forme physique (fil, feuille, film, poudre) qui nécessite souvent l'emploi d'un support.
- la méthode de mesures cinétiques (statique ou dynamique). Celles-ci sont parfois complétées par des mesures d'échange isotopique, de conductivité électrique ou de spectrographie infrarouge.

Après un bref rappel de notions de thermodynamique, les publications antérieures sont classées d'après la nature chimique de la phase active. Les caractères cinétiques observés et les mécanismes réactionnels proposés sont ensuite examinés.

A/ Rappel de notions de thermodynamique.

La réaction d'hydrogénation de l'éthylène est exother-

mique ⁽⁴⁹⁾ :



D'après les données rassemblées par PEASE ⁽⁴⁹⁾, à 400°C, sous une pression totale P_0 de 0,08 atmosphère, la proportion d'éthane atteint 96 % à l'équilibre.

Les conditions de température et de pression du présent travail ($P_0 \geq 0,08$ atm., température de réaction inférieure ou égale à 400°C) permettent donc de négliger la réaction de déshydrogénation de C_2H_6 .

B/ Catalyseurs employés

1/ Métaux et alliages.

Les métaux sont les masses de contact les plus utilisées. Le cuivre excepté, ils appartiennent tous au 8ème groupe de la classification périodique des éléments. Des revues détaillées ont déjà été publiées, notamment par LAIDLER ⁽⁵⁰⁾ en 1954, ELEY ⁽¹⁾ en 1955, BOND ⁽²⁾ en 1962.

Les travaux les plus importants concernent le nickel. Ce métal a été employé sous des formes physiques très diverses, seul ou en présence de supports tels que la silice, l'alumine ou même des semi-conducteurs typiques comme ZnO ⁽⁵¹⁾. Diverses techniques complémentaires ont été mises en oeuvre pour élucider le mécanisme de la réaction telles que l'échange isotopique entre le deutérium d'une part, l'hydrogène ou l'éthylène d'autre part, et la spectrographie infrarouge des phases adsorbées ⁽⁴⁷⁾.

Le platine, très étudié lui aussi, est généralement déposé sur silice ou alumine. L'examen des autres métaux nobles (Pd, Rh, Ru, Os) a été moins systématique.

Enfin, le cuivre, le fer et, à un moindre degré le cobalt et certains alliages (Ni-Cu, Pd-Cu, Pt-Cu, Pd-Ag, Cu-Ag) ont

été également employés.

2/ Oxydes métalliques

L'utilisation de ces solides comme catalyseurs de la réaction d'hydrogénation de C_2H_4 est, par contre, moins courante.

H.S. TAYLOR et son équipe ont travaillé sur des oxydes de manganèse-chrome (⁵²), de molybdène (⁵³) et sur l'oxyde chromique (⁵⁴). L'étude de ce dernier a été reprise plus tard par WELLER et WOLTZ (⁵⁵).

L'alumine a fait l'objet de différents travaux. HOLM et BLUE (⁵⁶) ont découvert son activité dans la réaction d'hydrogénation de C_2H_4 entre 250 et 500°C. HINDIN et WELLER (⁵⁷) ont examiné l'influence des conditions d'activation et le phénomène d'empoisonnement par la vapeur d'eau. Le travail plus récent de SINFELT (⁵⁸) sur l'alumine γ a été effectué en corrélation avec l'étude par spectrographie infrarouge des phases adsorbées (¹⁸). HILAIRE (⁶) s'est préoccupé de la structure électronique d'alumines δ catalysant la réaction. Il a comparé l'activité d'alumines stoechiométriques et non stoechiométriques, semi-conductrices de type p ou n.

L'activité de l'oxyde de zinc a été mise en évidence par WOODMAN et TAYLOR (⁵⁹). Ces auteurs ont examiné l'influence des conditions d'activation et montré le rôle inhibiteur de la vapeur d'eau. Par ailleurs, l'activité catalytique de ZnO décroît quand ce solide est soumis à l'action de radiations ionisantes telles que les rayons γ (^{60,61}) ou à un bombardement par les neutrons rapides (⁶²) Cependant la seule étude cinétique publiée est due à AIGUEPERSE (⁷) dont le travail a été complété par les mesures de conductivité électrique d'ARGHIROPOULOS (⁸). L'aptitude du solide à catalyser la réaction est attribuée par ces auteurs à la présence d'une phase non stoechiométrique superficielle contenant des atomes de zinc interstitiels en excès, plus ou moins ionisés.

C/ Caractères cinétiques.

En présence de nickel, les caractères cinétiques de la réaction sont les suivants :

- l'ordre partiel par rapport à l'hydrogène (x) est égal à 1, quelle que soit la température de la réaction.
- l'ordre partiel par rapport à l'éthylène (y) varie en fonction de la température. Nul en dessous de 100°C, il devient fractionnaire puis voisin de 1 à mesure que la température s'élève.
- l'énergie apparente d'activation décroît quand la température de la réaction augmente. Elle est nulle au voisinage d'une température que nous noterons $T_{\max}$ (150°C environ), puis devient négative.

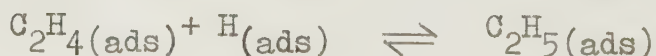
L'existence de ce maximum de vitesse a fait l'objet de diverses interprétations.

Certains auteurs incriminent la désorption de l'oléfine (51,63,64). ZUR STRASSEN (63), en particulier, avance en faveur de cette hypothèse les arguments suivants :

- l'ordre partiel de C_2H_4 devient égal à l'unité pour $T > T_{\max}$.
- $T_{\max}$ diminue quand la pression partielle de C_2H_4 dans le mélange réactionnel diminue.

La désorption de H_2 a été également mise en cause (47).

Selon TWIGG (65) l'existence du maximum est due au déplacement vers la gauche des équilibres suivants :



D'autres catalyseurs présentent certains des caractères cinétiques précédents. KAZANSKII et STRUNIN (66) ont observé un maximum d'activité catalytique en présence de platine et de palladium. S'appuyant sur des mesures de vitesse d'échange isotopique ($C_2H_4 + D_2$), ils proposent, pour le platine, l'explication de TWIGG et incriminent la désorption de l'oléfine dans le cas du palladium.

La réaction est d'ordre 1 par rapport à H_2 , en présence de Pt, Cu, d'alumine ^(6,57) et de ZnO ⁽⁷⁾.

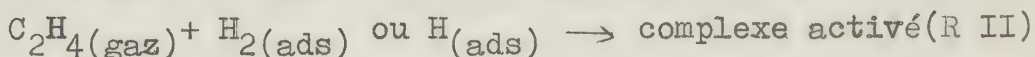
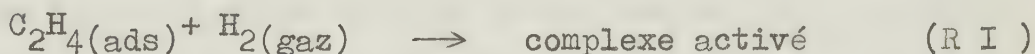
Travaillant avec du cuivre entre 0 et 200°C, PEASE ⁽⁶⁷⁾ a montré que l'énergie apparente d'activation diminue et que l'ordre γ par rapport à l'éthylène croît avec la température.

En présence d'alumine γ , entre 120 et 430°C, l'énergie d'activation décroît également mais γ reste constant, résultat dont l'hypothèse de TWIGG peut rendre compte ⁽⁵⁸⁾.

Enfin pour l'alumine δ (400-600°C) ⁽⁶⁾ et l'oxyde de zinc (140-160°C) ⁽⁷⁾, la vitesse de réaction ne dépend pas de la pression partielle de C_2H_4 tant que ce gaz n'est pas en excès.

D/ Mécanismes proposés.

Une première discussion des résultats précédents fait en général intervenir la théorie cinétique de LANGMUIR. Celle-ci peut s'appliquer en admettant soit le mécanisme de LANGMUIR - HINSHELWOOD, soit celui préconisé par RIDEAL. Rappelons que deux mécanismes de type RIDEAL sont à envisager :



De plus, la molécule réagissant à l'état gazeux peut être également présente en phase adsorbée sous une forme inactive et modifier, pour cette raison, le taux de recouvrement de l'autre espèce réagissante. Cette hypothèse a été avancée, à propos du mécanisme R II, par JENKINS et RIDEAL ⁽⁴⁶⁾ notamment.

D'après les données de la littérature, ELEY ⁽¹⁾ envisage trois cas relevant chacun du mécanisme de LANGMUIR :

- C_2H_4 et H_2 sont adsorbés réversiblement sur une même surface considérée comme uniforme (schéma L1).

- les deux réactifs sont adsorbés réversiblement sur des sites dis-

tinents de la surface, une interaction se produisant à la frontière des phases adsorbées (schéma L2).

- l'un des deux réactifs est adsorbé sur un type de sites qui n'adsorbe pas l'autre, tandis que la chimisorption est concurrentielle sur un deuxième type de sites (schéma L3).

Les résultats de PEASE (⁶⁷) sur le cuivre, FARKAS (⁶⁸) et SINFELT (⁶⁹) sur le platine sont justiciables du schéma L1.

Au sujet du nickel, de sérieuses divergences subsistent. TOYAMA (⁷⁰) et SCHWAB (⁵¹) invoquent un mécanisme de LANGMUIR. Par contre, le processus préconisé par RIDEAL s'applique aux résultats de ZUR STRASSEN (⁶³), BEECK (⁴⁶) et KEMBALL (⁷¹) notamment. BEECK (⁴⁶) puis JENKINS et RIDEAL (⁴⁷) ont admis pour l'éthylène une chimisorption "dissociative" donnant naissance à un complexe "acétylénique" (deuxième chapitre, section II, parag. B2, alinéa d). Mais comme l'hydrogénation de ce complexe est très lente, l'éthane formé provient essentiellement de la réaction entre l'éthylène gazeux et l'hydrogène adsorbé (processus R II).

Cependant le récent travail de LAIDLER et TOWNSHEND (⁷²) permet de concilier les hypothèses précédentes. En effet, la réaction d'hydrogénation de C_2H_4 en présence de Ni ou Fe pourrait procéder du mécanisme de LANGMUIR ou de celui de RIDEAL suivant l'ordre d'introduction des gaz et la composition du mélange réactionnel. L'introduction préalable d'hydrogène ou la présence d'un gros excès de ce gaz dans le mélange réactionnel favoriserait le mécanisme de RIDEAL (R II). Le mécanisme de LANGMUIR-HINSHELWOOD serait au contraire favorisé par l'introduction préalable d'éthylène ou en présence d'un excès de ce gaz dans le mélange réactionnel.

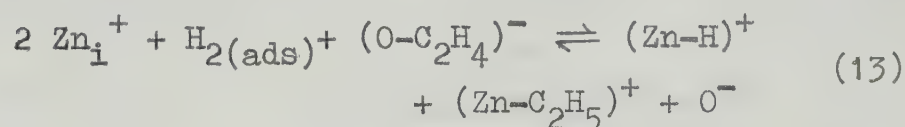
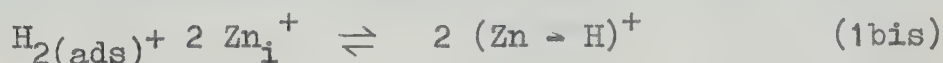
Dans le cas des oxydes, les mécanismes proposés ne concernent guère que l'alumine et l'oxyde de zinc.

Travaillant avec de l'alumine γ , SINFELT (⁵⁸) invoque le processus R I. TEICHNER et ses collaborateurs avancent, au sujet de l'alumine γ (⁶) et de l'oxyde de zinc (⁷), des résultats cinétiques justiciables du schéma L3. Tenant compte des propriétés électriques

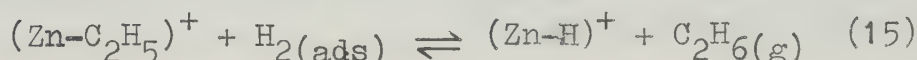
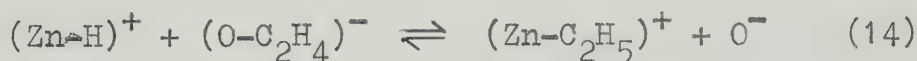
superficielles de ces solides, ces auteurs ont tenté de préciser la nature des sites d'adsorption. Dans le cas de l'oxyde de zinc, vers 150°C, les séquences réactionnelles seraient les suivantes (7,8) :



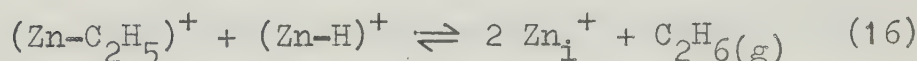
Réactions
initiales



Réactions de
propagation



Réaction



d'interruption

Les liaisons mises en jeu au cours de ces réactions seraient essentiellement covalentes, c'est-à-dire faibles au sens de WOLKENSTEIN (5).

II - METHODES D'ETUDE CINETIQUE

La réaction s'accompagnant d'une diminution de pression, le tracé des courbes d'équation $P = f(t)$ (P étant la pression totale au temps t) permet de calculer la vitesse à tout instant de la réaction :

$$v = \frac{-dP}{dt}$$

Les notations utilisées au cours des troisième et quatrième chapitres sont les suivantes :

Gaz réactif	hydrogène	éthylène
Pression partielle au temps t	p_H	p_E
Ordre partiel	x	y
Taux de recouvrement de la surface	θ_H	θ_E

Les mêmes notations affectées de l'indice zéro sont relatives au temps zéro de la réaction.

A/ Détermination des ordres de réaction

En négligeant l'influence de l'éthane, produit de la réaction, ce qui sera justifié par la suite (section III, parag.C₂ et C₃), il est possible d'écrire :

$$v = \frac{-dP}{dt} = k p_H^x \cdot p_E^y \quad (17)$$

L'emploi de mélanges stoechiométriques autorise la mesure de l'ordre global au cours du temps et de l'ordre global initial (⁷³). Sachant que $p_H = p_E = \pi$, l'équation (17) devient:

$$v = \frac{-d\pi}{dt} = k\pi^{x+y} \quad (18)$$

La pente de la droite d'équation $\log (-d\pi/dt) = f(\log \pi)$ représente l'ordre global au cours du temps, soit $x + y = n$. Aux fins de comparaison d'expériences effectuées sous des pressions initiales différentes, il est plus commode de porter en abscisses $\log \pi/\pi_0$

L'intégration de l'équation (18) permet de vérifier la valeur de l'ordre global obtenue d'abord par la méthode différen-

tielle et de calculer la constante de vitesse.

$$\left(\frac{\pi_o}{\pi} \right)^{n-1} = (n-1) \pi_o^{n-1} kt + 1 \quad (19)$$

Dans les conditions initiales, l'équation (18) s'écrit :

$$v_o = k_o \pi_o^{x_o+y_o} \quad (20)$$

L'utilisation de mélanges réactionnels non stoechiométriques permet de mesurer approximativement d'une part les ordres partiels initiaux, d'autre part l'ordre partiel au cours du temps par rapport au réactif en défaut. Par exemple, si $p_H \gg p_E$, l'équation (17) peut être mise sous la forme :

$$\log v = y \log p_E + \text{constante} \quad (21)$$

Dans les conditions initiales, (17) s'écrit :

$$v_o = k_o (p_H)_o^{x_o} (p_E)_o^{y_o}$$

Une équation analogue à (21) s'en déduit immédiatement, à condition que $(p_H)_o$ soit $\gg (p_E)_o$.

B/ Mesure de l'énergie apparente d'activation.

L'équation d'ARRHENIUS :

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (23)$$

permet d'évaluer l'énergie apparente d'activation de la réaction E_a ainsi que son facteur préexponentiel A . Elle est utilisée sous sa forme logarithmique :

$$\text{Log } k = \text{Log } A - E_a/RT$$

C/ Mesure des pressions initiales. Calcul d'erreur.

Au cours des premières expériences, le catalyseur était placé dans une nacelle de balance McBAIN. De ce fait, il était nécessaire d'introduire le mélange réactionnel assez lentement, ce qui entraînait une erreur sur la détermination de la pression initiale et de l'instant zéro. Nous avons calculé l'erreur commise sur la pression initiale et choisi pour temps zéro la fin de l'introduction du mélange réactionnel.

1°/ Soit P_0 la pression totale initiale lue sur le manomètre à l'issue du temps d'introduction τ . La pression réelle des réactifs à cet instant sera $P_0 - \Delta P$, ΔP étant la variation de pression résultant de la formation de C_2H_6 pendant le temps τ . Supposant que la vitesse d'introduction des gaz est constante et que la vitesse de réaction est proportionnelle à la pression totale, on peut montrer que :

$$\Delta P = \frac{v_0 \tau}{2} \quad (24)$$

Avec : $\tau = 5$ minutes

$v_0 = 1$ torr/min. sous $P_0 = 120$ torrs,

on obtient: $\Delta P = 2,5$ torrs

et $\frac{\Delta P}{P_0} = 2,5 \%$

D/ Mesure des vitesses initiales

Elle est effectuée en extrapolant au temps zéro une transformée linéaire de l'une des équations (17) ou (18). Quand on ne dispose pas d'une telle transformée, la vitesse initiale est exprimée par la valeur expérimentale mesurée à un instant t correspondant à un **taux** de réaction de 5 %.

III - OXYDE DE ZINC ELABORE DIRECTEMENT SOUS VIDE (Procédé I)

Suivant le procédé I (premier chapitre, section I, parag.C1) , le catalyseur est préparé sous vide directement à partir de $Z_n(OH)_2$. Avant de rendre compte de l'étude cinétique proprement dite, nous examinons l'influence des conditions d'activation sur l'activité catalytique, c'est-à-dire l'incidence de la durée et de la température du traitement thermique consécutif à la décomposition de l'hydroxyde à 120°C sous vide. Sauf mention spéciale, le poids d'hydroxyde initial est de 580 mg ; le poids d'oxyde engendré à 400°C est de 467 mg.

A/ Incidence des conditions d'activation sur l'activité catalytique

Les expériences ont été effectuées à 162°C. A cette température, l'ordre de la réaction n'est pas simple (cf.parag.C). Aussi, au lieu de caractériser l'activité catalytique par une constante de vitesse, nous utilisons, au cours de ce paragraphe, le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ qui lui est inversement proportionnel. Ce choix n'est correct que si la pression initiale des réactifs est la même pour les différentes expériences et sous réserve de tenir compte des surfaces spécifiques des catalyseurs obtenus à l'issue des divers traitements. Toutes les expériences rapportées dans ce paragraphe ont été réalisées avec des mélanges stoechiométriques sous une pression totale initiale de 120 torrs.

1/ Variation de la surface spécifique avec la température d'activation.

Le tableau 5 rassemble des résultats obtenus au terme d'un chauffage sous vide de 12 heures à des températures comprises entre 120 et 500°C. A partir de 250°C, la surface spécifique du solide décroît constamment quand la température d'activation s'élève.

Tableau 5

Température d'activation en °C	Surface spécifique en m ² /g
120	32,5
250	31,8
300	18,6
350	15,3
400	12,5
500	8,5

2/ Influence de la température d'activation sur l'activité catalytique

Le tableau 6 résume les résultats relatifs à une durée d'activation de 12 heures (Poids d'hydroxyde initial: 580 mg).

Tableau 6

Température d'activation en °C	Surface du solide en m ²	Temps de demi réaction en minutes
250	15,3	(*)
400	5,9	45
500	4,0	35

(*) $t_{1/4} = 4$ heures

Malgré la forte diminution de surface due au frittage, l'activité catalytique croît avec la température d'activation dans le domaine considéré. AIGUEPERSE ⁽⁷⁾ a observé au contraire que, pour un poids fixé de catalyseur, l'activité diminuait quand la température d'ac-

tivation passait de 250 à 400°C. Ce désaccord peut être attribué en partie au fait que l'hydroxyde employé au cours du présent travail n'est pas complètement déshydraté à 250°C (cf. premier chapitre, section I, parag. A2). En effet l'eau est un inhibiteur de la réaction (⁵⁹). L'altération de la texture du solide, quand la température d'activation s'élève de 250 à 400°C, est donc complètement compensée par deux phénomènes, le premier cité étant prépondérant :

- l'élimination de l'eau, inhibiteur notoire de la réaction (⁵⁹), et des résidus carbonés (carbonate de zinc, CO₂ adsorbé).
- l'exaltation de la non-stoechiométrie superficielle. Pour un échantillon préparé à 250°C sous vide, la conductivité électrique (mesurée à 150°C sous vide) est de $1,0 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et l'énergie d'activation de conductivité s'élève à 1,5 kcal/mole. Si la température de préparation est de 400°C, les paramètres précédents ont pour valeurs respectives $3 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et 1,2 kcal/mole.

D'autre part, le poids du catalyseur activé à 500° C diminue quand la durée du traitement sous vide à cette température augmente. Le tableau 7 représente les variations de la perte de poids relative en fonction du temps.

Tableau 7

Température du traitement	Durée en heures	$\frac{\Delta p}{p} \%$
400	40	0
500	13	0,34
"	29	0,66
"	39	0,86
"	52	0,99

Ce phénomène peut être attribué essentiellement à la distillation de zinc métallique, dont on relève la présence sur les parois froides de l'enceinte réactionnelle. Le catalyseur accuse d'ailleurs un

comportement métallique lors des mesures de conductivité (8a) . Comme l'indique l'analyse au spectrographe de masse, le départ d'eau et de CO_2 contribue également à cette perte de poids, mais dans une faible mesure.

A l'issue d'un traitement de 12 heures à 500°C , le solide est plus actif qu'après chauffage à 400°C . Le zinc métallique étant inactif dans la réaction d'hydrogénation, il semble donc que la dégénérescence du zinc interstitiel en zinc métallique soit largement compensée par l'accroissement de sa vitesse de formation et par la désorption de résidus inactifs, tels que l'eau et le gaz carbonique adsorbés.

3/ Influence de la durée du traitement activant à 400°C .

Quand la durée du chauffage à 400°C sous pression réduite croît de 12 à 40 heures, la surface du catalyseur décroît légèrement ($5,9$ à $5,7 \text{ m}^2$ pour un poids initial d'hydroxyde de 580 mg) et le temps de demi-réaction passe de 45 à 40 minutes. Cette légère augmentation de réactivité peut être attribuée à deux phénomènes :

- élimination partielle de groupements résiduels jouant le rôle de poison (hydroxyles ou CO_2 adsorbé). Cette élimination n'est cependant pas décelable à la balance McBAIN.
- exaltation de la non stoechiométrie superficielle. La conductivité électrique croît faiblement ($5 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à $7 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Etudiant la réaction d'oxydation de CO en présence d'oxyde de zinc élaboré à 350°C sous vide, AMIGUES (74) a également observé des variations parallèles d'activité catalytique et de conductivité électrique.

4/ Influence du poids du catalyseur

Si les phénomènes de diffusion gaz-solide n'interviennent pas, l'activité catalytique doit être proportionnelle au poids du catalyseur employé, donc à sa surface, sous réserve que les condi-

tions d'élaboration soient identiques. Le produit $t_{1/2} \cdot S$ doit donc rester constant. Cette relation est assez bien vérifiée avec un catalyseur préparé par chauffage sous vide à 400°C pendant 12 heures, la température de réaction étant toujours de 162°C (tableau 8).

Tableau 8

Surface	$t_{1/2}$	$t_{1/2} \cdot S$
2,05	130	2,67
5,9	45	2,66
7,6	33	2,51
10,1	26	2,63

Remarque : Il a été constaté qu'un échantillon refroidi lentement à l'intérieur du four depuis la température d'activation jusqu'à la température de réaction est beaucoup moins actif qu'un échantillon refroidi rapidement, c'est-à-dire en enlevant le four. Ce phénomène a déjà été signalé par AIGUEPERSE (7a).

L'expérience suivante a été réalisée en vue de déceler l'intervention éventuelle d'une photodésorption de l'oxygène, poison notoire de la réaction (7), sous l'influence de la lumière du jour. Un échantillon d'hydroxyde de zinc a été décomposé sous vide à 400°C dans une cellule de conductivité entourée d'une enceinte opaque. Les valeurs de la conductivité mesurées à 400°C ou au cours du refroidissement ne diffèrent pas de celles observées en exposant le solide à la lumière du jour.

Il est possible qu'un refroidissement lent du catalyseur favorise la migration, vers l'intérieur des cristaux, des ions Zn_i^+ formés initialement en surface, entraînant ainsi une diminution de la concentration superficielle de ces sites d'adsorption.

5/ Régénération du catalyseur.

L'activité d'un catalyseur déjà utilisé au cours d'une réaction chimique est souvent inférieure à celle d'un catalyseur fraîchement préparé. Trois facteurs sont fréquemment invoqués⁽⁷⁵⁾ :

- la désactivation due à des modifications texturales ou structurales du solide (contraction du volume des pores, frittage, recristallisation).
- l'empoisonnement causé par l'adsorption, souvent irréversible, d'individualités ne participant pas à la réaction.
- l'encrassement dû à un dépôt de matière riche en carbone.

Si la mise au point d'un procédé de régénération présente un grand intérêt économique, elle est également susceptible de fournir de précieux renseignements sur le mécanisme intime de la réaction. Aussi les expériences suivantes ont-elles été réalisées.

a) Activité catalytique d'un catalyseur déjà utilisé.

Au terme d'une réaction conduite à 162°C, le catalyseur est mis sous vide à cette même température pendant 12 heures. Un mélange réactionnel neuf est alors introduit. Une diminution notable d'activité est alors observée : le temps de demi-réaction passe de 45 à 105 minutes. TAYLOR et WOODMAN⁽⁵⁹⁾ ont d'ailleurs signalé que le temps de demi-réaction mesuré à 56°C en présence de ZnO augmentait régulièrement au cours d'expériences successives séparées par une évacuation de quelques heures à 56°C.

b) Essai de régénération par chauffage sous vide à 400°C.

Le catalyseur usé est désorbé à 400°C pendant 12 heures. La mise en oeuvre de plusieurs réactions et "régénérations" successives montre l'insuffisance et l'absence de reproductibilité de ce procédé (tableau 9).

Tableau 9

Echantillon	$t_{1/2}$ en minutes
Frais	45
Régénéré 1 fois	80
" 2 "	100
" 3 "	60

c) Régénération par oxydation et chauffage sous vide à 400°C.

La restauration de la surface active des catalyseurs par un traitement oxydant est un procédé utilisé depuis longtemps dans les unités de craquage catalytique. S'inspirant de ce mode de restauration et des résultats de TAYLOR et WOODMAN (⁵⁹), la présente méthode de régénération comporte deux étapes :

- traitement du catalyseur usé à 400°C sous 5 torrs d'oxygène pendant 2 heures (la pression d'oxygène est fixée à une valeur faible pour éviter le frittage).
- chauffage sous pression réduite à la même température pendant 12 heures (phase d'activation nécessaire pour rétablir la non stoechiométrie superficielle).

Les résultats rassemblés dans le tableau 10, montrent que la surface du solide n'est pratiquement pas altérée par les traitements précédents. Le temps de demi-réaction décroît légèrement après une régénération, puis reste constant. La méthode mise en oeuvre permet donc de restaurer la surface active du catalyseur dans des conditions de reproductibilité très satisfaisantes.

Tableau 10

Catalyseur	Surface en m ²	t _{1/2} en minutes
Frais	5,9	45
Régénéré 1 fois	5,8	40
" 2 "	5,8	40
" 3 "	5,8	40

d) Interprétation des résultats

L'ensemble des résultats précédents indique que le catalyseur est, à l'issue de la réaction, partiellement empoisonné par des substances adsorbées irréversiblement. Les données de l'étude cinétique (parag. C5) et celles de la spectrographie infrarouge (deuxième chapitre, section II, parag. B2) suggèrent que l'éthylène est responsable de ce phénomène. Ce réactif s'adsorberait sous deux formes dont l'une se comporterait comme un inhibiteur de la réaction.

L'insuccès des essais de régénération par simple chauffage sous vide proviendrait alors de l'impossibilité de désorber complètement l'inhibiteur à 400°C, des réactions de craquage de celui-ci et de réduction de l'oxyde de zinc pouvant d'ailleurs intervenir simultanément.

Le traitement oxydant doit, par contre, permettre la transformation de cet inhibiteur en eau et gaz carbonique. Le chauffage sous vide ultérieur assure la désorption de ces produits et crée à nouveau la non stoechiométrie superficielle indispensable à la manifestation de l'activité catalytique.

B/ Etude cinétique de la réaction entre 80°C et 125°C

Les premières expériences ont été effectuées dans l'intervalle 145-175°C. Les résultats obtenus étant différents des données d'AIGUEPERSE (7) concernant le même domaine de température et relatives à un oxyde de zinc de même origine, l'intervalle d'étude a été étendu aux températures de réaction inférieures afin d'expliquer cette différence de comportement (voir section IV, parag.C).

1) Détermination des ordres de réaction.

L'ordre global au cours du temps mesuré par la méthode différentielle et confirmé par la méthode intégrale, varie de 0,8 à 1 dans le domaine de température considéré (tableau 11).

Tableau 11

Température de réaction en °C	ordre global
81	0,80
100	0,80
111	1
112	1
118	1
125	0,95

Les ordres partiels initiaux et au cours du temps ont été mesurés à 112°C, température à laquelle l'ordre global est égal à 1. Les variations du logarithme décimal de la vitesse en fonction du temps sont linéaires, exception faite pour l'expérience n° 5, relative à un mélange réactionnel riche en éthylène (fig. 3). L'extrapolation graphique de ces droites à l'instant zéro conduit aux différentes valeurs de la vitesse initiale (tableau 12).

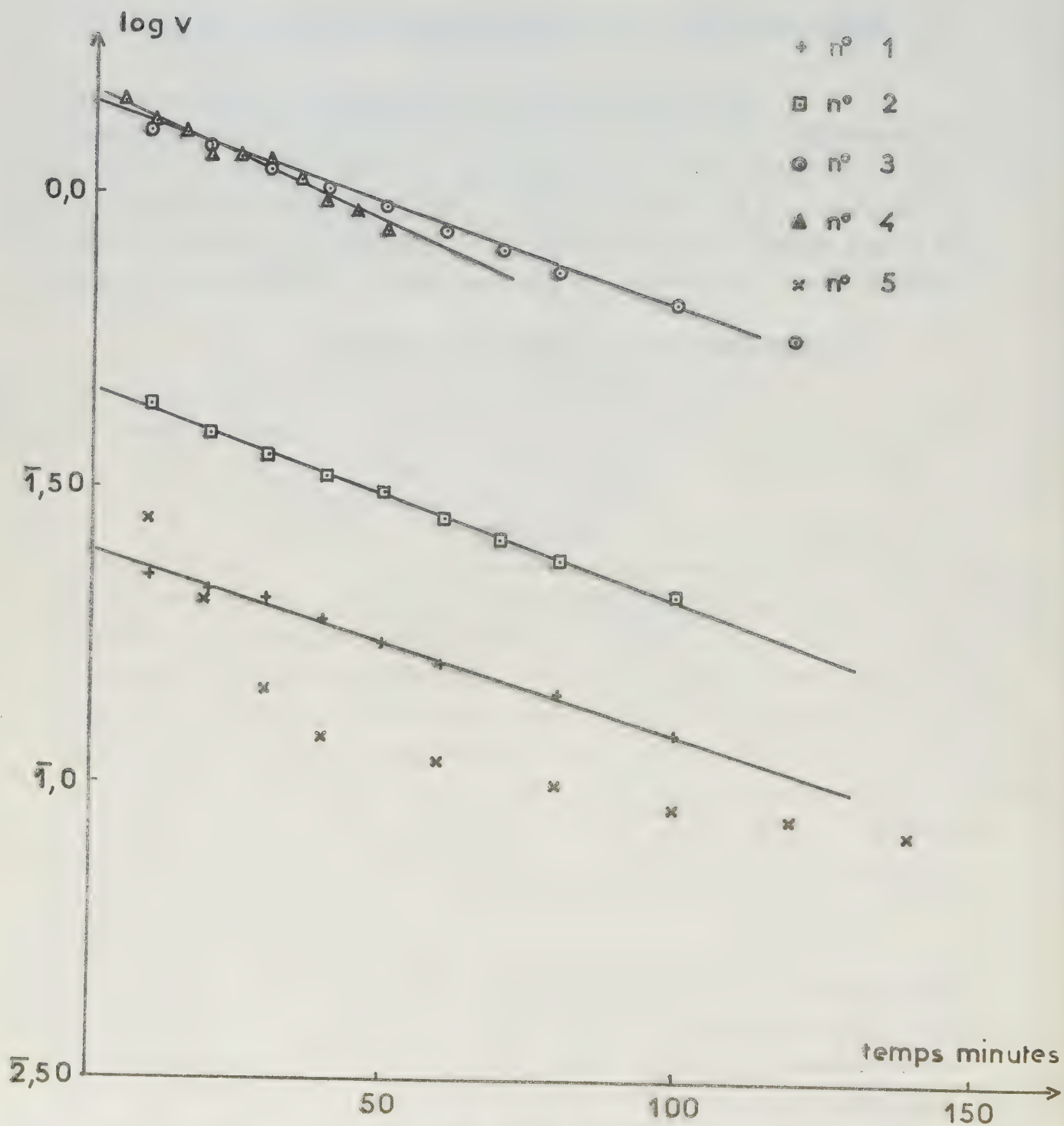


Figure 3

Variations du logarithme décimal de la vitesse en fonction du temps à 112°C.

Tableau 12

Expérience n°	(p _H) ₀ torrs	(p _E) ₀ torrs	v ₀ mesurée torrs/min.	v _p extrapolée torrs/min.
1	32,8	32,8	0,22	0,25
2	58,2	58,2	0,44	0,48
3	174,1	174,1	1,26	1,42
4	173,4	57,8	1,33	1,45
5	57,2	131,3	0,28	

L'obtention de droites parallèles pour les expériences n° 1 à 3, confirme la valeur 1 de l'ordre global. En outre, la pression partielle d'éthylène n'influe pas sur la vitesse de réaction (exp. n° 3 et 4) sauf si ce réactif se trouve en excès (expérience n°5). Enfin la vitesse initiale de la réaction est directement proportionnelle à la pression initiale d'hydrogène, sous réserve que C₂H₄ ne soit pas en excès dans le mélange réactionnel (tableau n°12).

L'ensemble de ces résultats suggère que la réaction est du 1er ordre par rapport à l'hydrogène. L'équation de vitesse s'écrit alors :

$$v = k p_H \quad (25)$$

et la loi intégrale correspondante,

$$\text{Log } p_H / (p_H)_0 = -kt \quad (26)$$

La réaction d'hydrogénation de C₂H₄ est donc, au voisinage de 112°C, justiciable de l'ordre 1 par rapport à H₂ et de l'ordre zéro par rapport à C₂H₄, sous réserve que le mélange réactionnel ne contienne pas d'excès d'éthylène.

Le cas de l'expérience n°5 (excès de C₂H₄) doit maintenant être examiné. La figure 5 représente les variations en fonc-

tion du temps de la pression partielle d'éthane formé au cours de cette expérience. Elle montre que la vitesse de réaction, après une décroissance initiale assez brusque, varie très peu pour des taux de réaction compris entre 20 et 60 %. L'ordre partiel apparent de l'hydrogène est donc très inférieur à 1 dans cet intervalle. D'autre part, les valeurs de la vitesse de réaction, observées tant initialement qu'au cours du temps, sont inférieures à celles mesurées au cours de l'expérience n°2 (les expériences n°2 et 5 ont été réalisées avec les mêmes pressions partielles initiales d'hydrogène).

2/ Mesure de l'énergie apparente d'activation et du facteur de fréquence.

L'ordre global de réaction n'étant constant que dans l'intervalle 110-125°C (tableau 11), le calcul de l'énergie apparente d'activation a dû être limité à ce domaine de température. Les transformées linéaires, suivant l'équation (26) des courbes d'équation $p_H = f(t)$ relatives aux expériences effectuées à 111°C, 112°C, 118°C, 125°C, sont représentées sur la figure 6. Les constantes de vitesse obtenues ont été portées dans un diagramme d'ARRHENIUS (fig.7). Les valeurs de l'énergie apparente d'activation E_a et du facteur préexponentiel A sont respectivement de 21 ± 2 kcal/mole et $1,2 \cdot 10^9 \text{ min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$. Ces résultats peuvent être confrontés avec ceux obtenus par AIGUEPERSE (7) entre 140 et 160°C : l'énergie apparente d'activation est très voisine (22 kcal/mole) mais le facteur préexponentiel (rapporté à l'unité de surface BET) est un peu plus faible ($1,2 \cdot 10^8 \text{ min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$).

3/ Discussion des résultats

a) Mécanisme réactionnel

L'hypothèse d'un mécanisme de RIDGAL concernant l'éthylène adsorbé et l'hydrogène gazeux, compatible avec les résultats des expériences n°1 à 4, doit être écartée en raison des données de

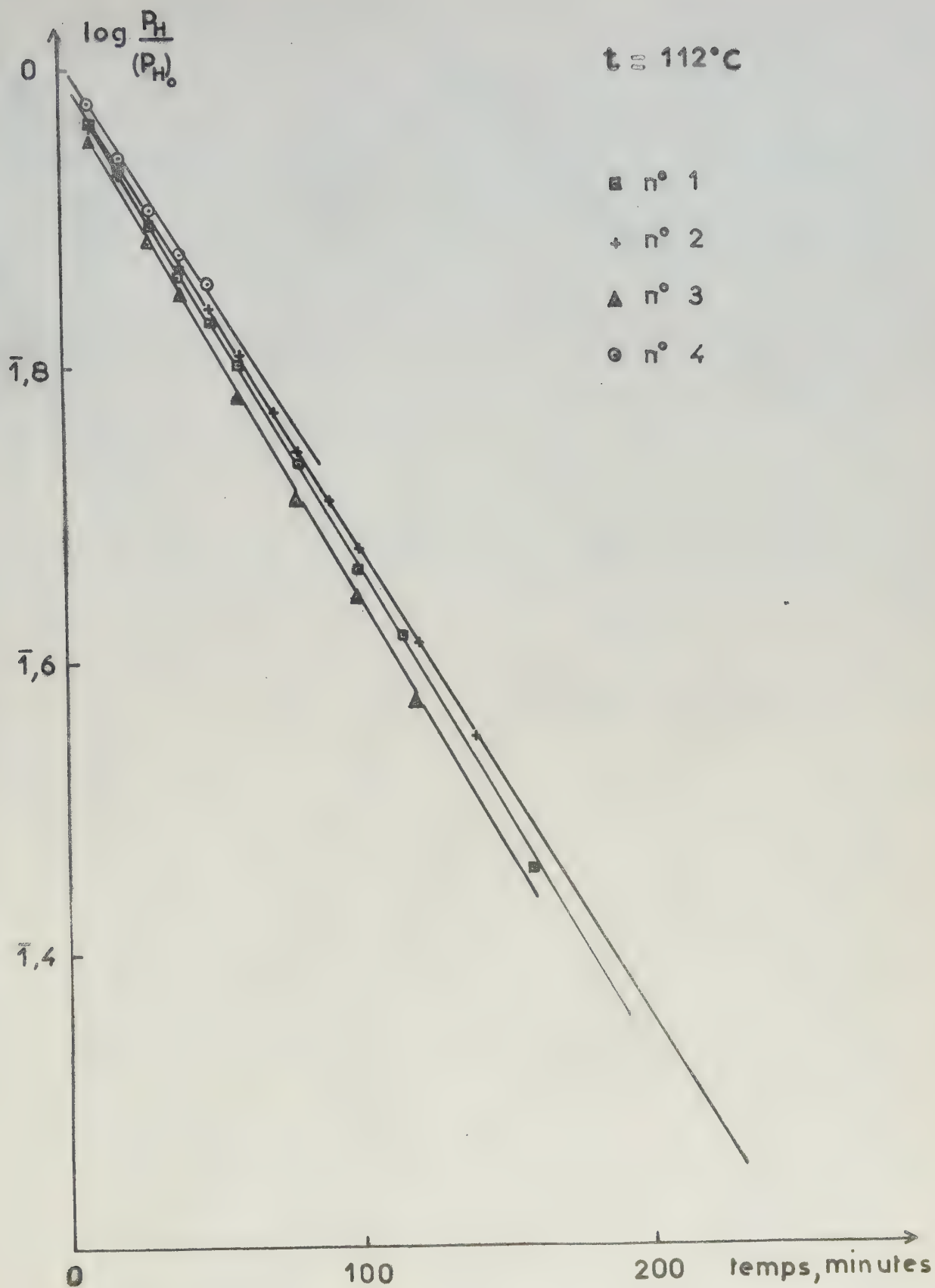


Figure 4

Transformées linéaires des courbes d'équation : $p_H = f(t)$ suivant

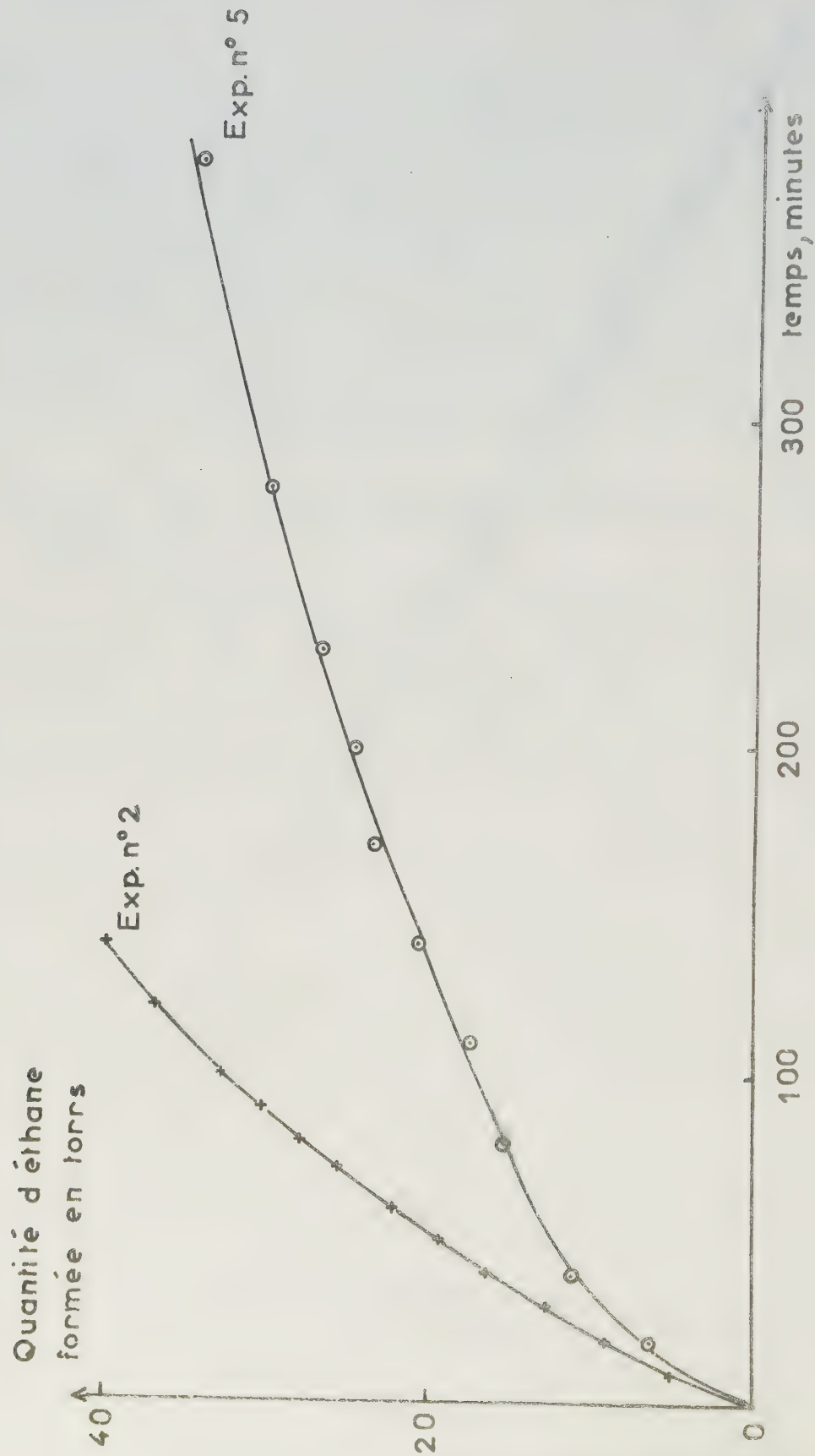


Figure 5

Influence retardatrice d'un excès d'éthylène dans le mélange réactionnel (expérience n°5).

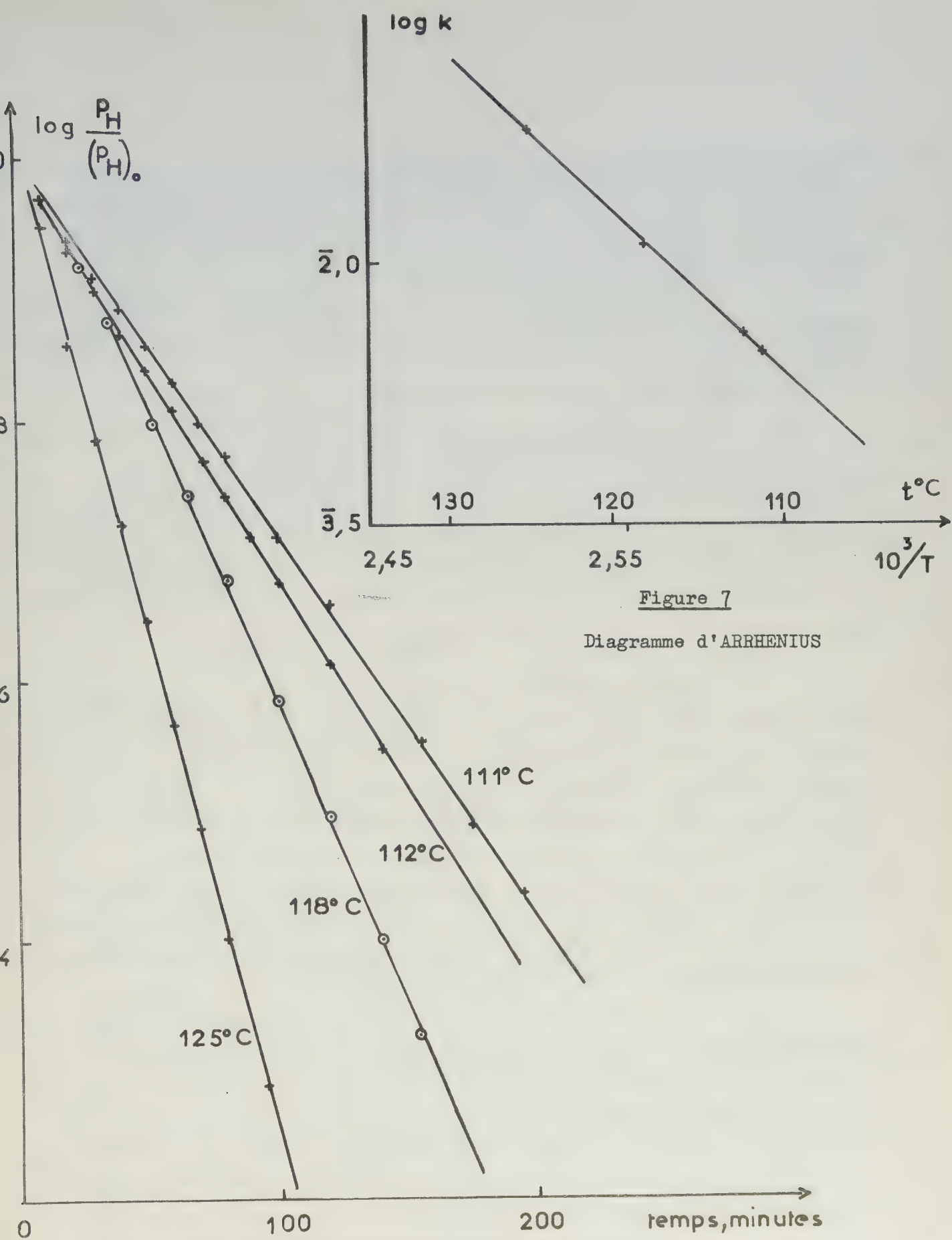


Figure 6 : Transformées linéaires des courbes d'équation : $p_H = f(t)$

l'expérience n°5. Celles-ci pourraient se justifier en admettant que l'éthylène et l'hydrogène sont en compétition sur une même surface considérée comme uniforme. Mais une telle hypothèse ne rend pas compte des résultats des expériences n°1 à 4.

Ayant obtenu des résultats cinétiques analogues aux nôtres à 150°C en présence de ZnO, AIGUEPERSE ⁽⁷⁾ a avancé les hypothèses suivantes :

- 1°) L'éthylène est adsorbé à saturation sur des sites S' qui lui sont propres tandis qu'il concurrence l'hydrogène sur des sites S, lesquels sont peu recouverts par les deux réactifs.
- 2°) L'hydrogène est adsorbé sous la forme moléculaire H_2 (ads.) ⁽⁷⁶⁾ b_H et b_E étant les coefficients d'adsorption de ces réactifs sur les sites S, b_{HPH} et b_{EPH} sont $\ll 1$ et l'application de la théorie de LANGMUIR conduit AIGUEPERSE à l'expression suivante :

$$v = k b_{HPH} \quad (27)$$

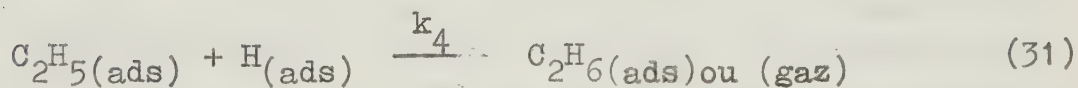
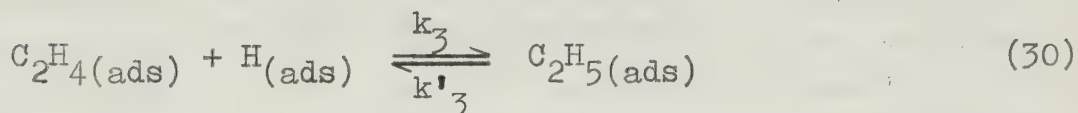
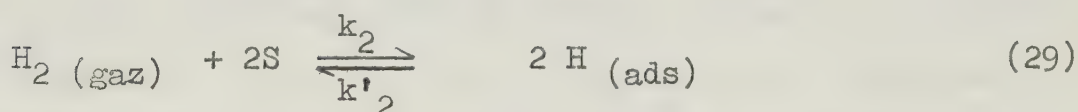
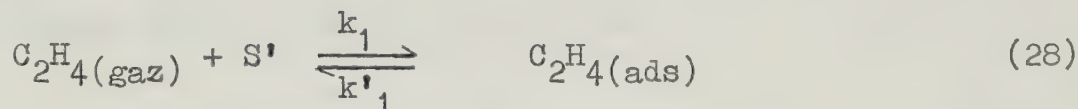
Cette équation rend compte de l'ordre 1 par rapport à l'hydrogène mais elle n'est pas vérifiée par les données de l'expérience n°5. Selon AIGUEPERSE, la concurrence d'adsorption n'est sensible que dans le cas où le mélange réactionnel contient un excès d'éthylène. Elle est favorisée par le fait que l'équilibre d'adsorption de l'hydrogène s'établit lentement. Le coefficient b_H , faible initialement, augmenterait au cours de la réaction et l'équation précédente rendrait alors compte de tout ordre inférieur à l'unité. Cependant, cette hypothèse ne saurait expliquer la brusque chute de vitesse observée au début de l'expérience n°5.

Or, les données de la spectrographie infrarouge (deuxième chapitre, section II, paragr. B₂) et les résultats cinétiques obtenus à 162°C et 210°C (paragr. C et D de cette section) suggèrent que l'éthylène concurrence l'hydrogène sur les sites S sous forme d'une espèce inactive chimisorbée irréversiblement. L'intervention de cette espèce inactive pourrait justifier la chute de vitesse précédente (voir paragr. C₅ alinéa b).

Si l'éthylène n'est pas en excès dans le mélange réactionnel, cette concurrence d'adsorption peut être négligée.

L'hypothèse suivante permet alors de justifier les données expérimentales. La réaction met en jeu l'hydrogène adsorbé sous forme atomique sur des sites S et l'éthylène actif chimisorbé sur des sites S'. L'hypothèse de l'existence d'hydrogène adsorbé sous forme moléculaire (7) n'est pas nécessaire à la justification de l'ordre 1 par rapport à H₂. Elle semble, en outre, assez peu probable, sauf à basse température.

Le processus réactionnel envisagé ci-dessous est analogue à celui proposé par POLANYI (77). Il est cependant supposé que l'éthylène adsorbé n'occupe qu'un seul site (cf. deuxième chapitre, section II, paragr. B₂, alinéa c), sa réactivité étant ainsi plus élevée.



L'application de la loi de l'état stationnaire permet d'écrire :

$$\frac{d\theta_H}{dt} = k_2 p_H (1 - \theta_H)^2 - k'_2 \theta_H^2 - k_3 \theta_E \theta_H + k'_3 \theta_{\text{C}_2\text{H}_5} - k_4 \theta_{\text{C}_2\text{H}_5} \theta_H = 0 \quad (32)$$

$$\frac{d\theta_E}{dt} = k_1 p_E (1 - \theta_E) - k'_1 \theta_E - k_3 \theta_E \theta_H + k'_3 \theta_{\text{C}_2\text{H}_5} = 0 \quad (33)$$

$$\frac{d\theta_{C_2H_5}}{dt} = k_3 \theta_E \theta_H - k'_3 \theta_{C_2H_5} - k_4 \theta_{C_2H_5} \theta_H = 0 \quad (34)$$

La recherche de l'étape lente du processus réactionnel nécessite la connaissance de θ_H , θ_E et $\theta_{C_2H_5}$. La résolution générale du système précédent étant complexe, les expressions obtenues ne peuvent être confrontées avec l'expérience qu'au prix de certaines approximations.

Comme la vitesse de la réaction ne dépend pas de la pression partielle de l'éthylène, l'adsorption de ce réactif (équation (28)) ne doit pas représenter l'étape lente de la réaction.

Si l'adsorption de l'hydrogène (équation (29)) contrôle la vitesse de la réaction, celle-ci doit être de la forme :

$$v = k_2 [S]^2 p_H$$

$$\text{soit :} \quad v = k_2 s^2 p_H (1 - \theta_H)^2 \quad (35)$$

s désignant la concentration en sites S sur la surface nue. Cette équation est identifiable à l'équation expérimentale (25) en admettant que θ_H est faible devant l'unité. Mais, dans ces conditions, l'énergie apparente d'activation de la réaction E_a devrait être égale à E_2 , énergie d'activation de l'adsorption d'hydrogène. La comparaison de ces deux facteurs s'avère délicate car les données disponibles au sujet de E_2 sont relatives à des échantillons de ZnO préparés à partir de l'oxalate de zinc (^{41b}). Cependant, l'importance de l'écart entre les valeurs de E_2 ($7,5 \pm 1$ kcal/mole dans l'intervalle 98-140°C) et de E_a (21 ± 2 kcal/mole dans l'intervalle 110-125°C) semble infirmer l'hypothèse de départ.

Si la vitesse de la réaction globale est contrôlée par l'étape (30), son expression doit être :

$$\begin{aligned} v &= k_3 [C_2H_4]_{ads} \cdot [H]_{ads} \\ &= k_3 s s' \theta_E \theta_H \end{aligned} \quad (36)$$

s' désignant la concentration en sites S' sur la surface nue. Les étapes (28) et (29) peuvent alors être considérées comme équilibrées et les équations (32) et (33) se réduisent à :

$$k_2 p_H (1 - \theta_H)^2 - k'_2 \theta_H^2 = 0 \quad (32a)$$

$$k_1 p_E (1 - \theta_E)^2 - k'_1 \theta_E^2 = 0 \quad (33a)$$

c'est-à-dire :

$$\theta_H = \frac{b_H^{1/2} p_H^{1/2}}{1 + b_H^{1/2} p_H^{1/2}} \quad (32b)$$

$$\theta_E = \frac{b_E p_E}{1 + b_E p_E} \quad (33b)$$

étant entendu que $b_H = \frac{k_2}{k'_2}$ et $b_E = \frac{k_1}{k'_1}$.

Compte tenu des équations (32b) et (33b), l'équation (36) prend la forme :

$$v = k_3 s s' \cdot \frac{b_E p_E b_H^{1/2} p_H^{1/2}}{(1 + b_E p_E) (1 + b_H^{1/2} p_H^{1/2})} \quad (36a)$$

D'après cette expression, l'ordre partiel de l'hydrogène devrait être compris entre 0 et 0,5, ce qui est en contradiction avec les résultats expérimentaux (ordre un).

Enfin, si l'étape lente de la réaction est décrite par (31), la vitesse de la réaction globale s'exprime par :

$$\begin{aligned} v &= k_4 [C_2H_5]_{ads} \cdot [H]_{ads} \\ &= k_4 s^2 \theta_{C_2H_5} \theta_H \end{aligned} \quad (37)$$

En outre, il est raisonnable d'admettre que les étapes (28), (29) et, maintenant (30) sont équilibrées. L'équation (34) se réduit

alors à :

$$\frac{d\theta_{C_2H_5}}{dt} = k_3 \theta_E \theta_H - k'_3 \theta_{C_2H_5} = 0 \quad (34a)$$

$$\text{soit : } \theta_{C_2H_5} = \frac{k_3}{k'_3} \theta_E \theta_H \quad (34b)$$

et l'équation (37) s'écrit :

$$v = \frac{s^2 k_3 k_4}{k'_3} \theta_E \theta_H^2 \quad (37a)$$

c'est-à-dire, compte tenu de (32b) et (33b) :

$$v = \frac{s^2 k_4 k_3}{k'_3} \cdot \frac{b_E p_E b_H p_H}{(1+b_E p_E) (1+b_H^{1/2} p_H^{1/2})^2} \quad (37b)$$

Si le taux de recouvrement de l'éthylène est élevé ($b_E p_E \gg 1$) et celui de l'hydrogène faible ($b_H p_H \ll 1$), l'expression précédente s'écrit :

$$v = \frac{s^2 k_4 k_3 b_H}{k'_3} \cdot p_H \quad (37c)$$

et elle est parfaitement identifiable à l'équation expérimentale (25).

En résumé, les résultats expérimentaux suggèrent que l'étape (31) contrôle la vitesse de la réaction globale, l'hydrogène recouvrant faiblement des sites S et l'éthylène saturant des sites S'. Lorsque l'éthylène est en excès dans le mélange réactionnel, il concurrence l'hydrogène sur les sites S, probablement sous forme d'une espèce inactive chimisorbée irréversiblement (équation (10), paragr. C5).

b) Variation de l'ordre global de réaction avec la température.

Si le mélange réactionnel est stoechiométrique, l'éthylène est sans influence sur la cinétique de la réaction à 112°C. La variation de l'ordre global de réaction en fonction de la température (tableau 11) est alors probablement due à la variation de l'ordre partiel de l'hydrogène. Or, comme il est indiqué plus loin (paragr. C et D), cet ordre décroît au dessus de 125°C et s'annule vers 210°C.

Ces variations peuvent être attribuées à une modification, en fonction de la température, de θ_H , taux de recouvrement de la surface par H_2 à l'équilibre. Ce taux de recouvrement serait donc minimum vers 110°C et maximum vers 210°C. Ce résultat est à rapprocher des données fournies par les mesures d'adsorption de H_2 sur ZnO (deuxième chapitre, section I, paragr. B). Un maximum, un minimum et un nouveau maximum sont successivement observés sur les isobares d'adsorption entre 50 et 250°C (fig.8), et ces anomalies sont imputées à l'hétérogénéité de la surface de l'oxyde vis-à-vis de H_2 . Il semble donc que cette hétérogénéité soit responsable des variations de l'ordre partiel de l'hydrogène avec la température, l'augmentation de cet ordre entre 80 et 110°C correspondrait alors à la désorption des sites dont l'énergie d'activation d'adsorption est faible.

Les résultats obtenus en présence d'oxydes de zinc dopés suggèrent d'ailleurs également que les variations de l'ordre partiel de l'hydrogène et de son taux de recouvrement à l'équilibre sont parallèles. En effet, d'une part, entre 80 et 125°C, l'ordre global de la réaction varie nettement avec la température pour un oxyde de zinc dopé au lithium tandis qu'il demeure constant pour un oxyde dopé au gallium (quatrième chapitre, section III, paragr. A). D'autre part, le dopage au lithium exalte et déplace les extremums des isobares d'adsorption alors que le dopage au gallium les fait disparaître (fig.8, réf. (35b)).

C/ Etude cinétique de la réaction entre 140°C et 175°C.

Une étude détaillée de l'influence des pressions partielles des réactifs et du produit de la réaction, tant initialement qu'au cours du temps, a été effectuée à 162°C.

1/ Détermination des ordres initiaux de la réaction.

a) ordre global initial.

Les variations de la vitesse initiale de réaction en fonction de π_0 , moitié de la pression totale initiale (le mélange réactionnel étant stoechiométrique) sont consignées dans le tableau 13. La courbe représentative de la fonction $\log v_0 = f(\log \pi_0)$ étant une droite de pente unité, l'ordre global initial est voisin de 1. (fig.9).

Tableau 13

Expérience n°	π_0 en torrs	v_0 torrs/min.
6	29,7	0,53
7	50,0	0,93
8	56,9	1,10
9	58,5	1,07
10	112,3	1,90
11	115,4	2,06

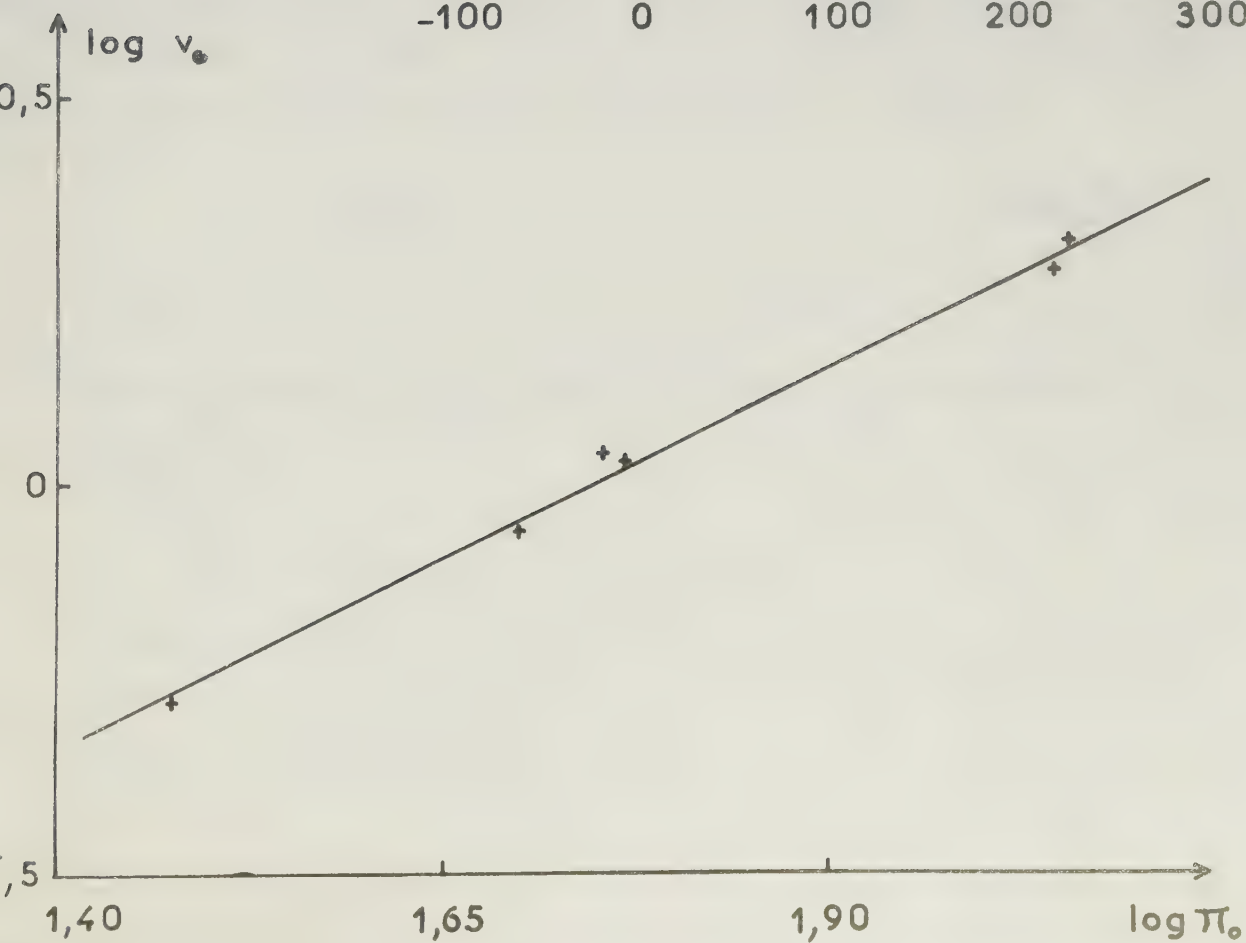
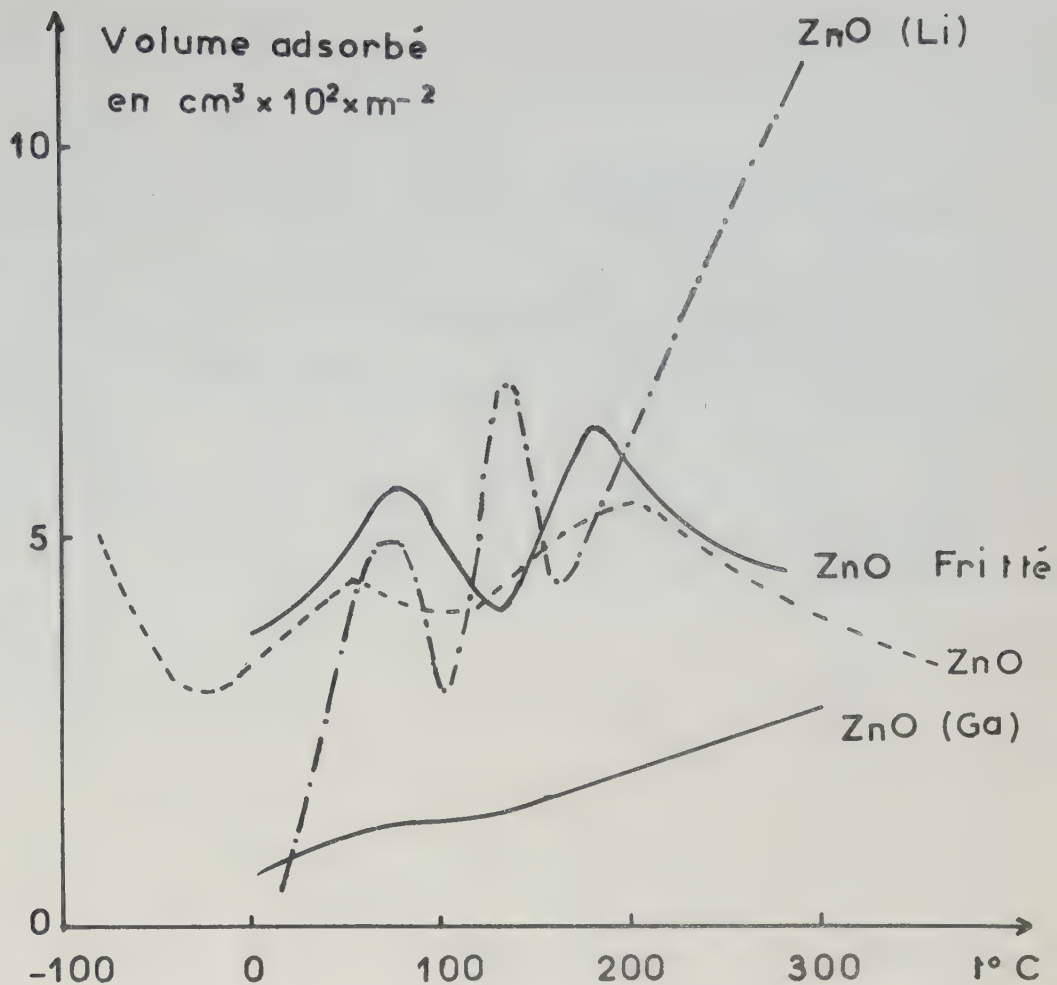
b) Ordres partiels initiaux

Les variations de v_0 en fonction de la pression initiale de H_2 , la pression partielle initiale de C_2H_4 étant fixe (tableaux 14 et 15, figure 10), montrent que l'ordre partiel initial relatif à l'hydrogène, soit x_0 , est voisin de 0,3.

Figure 8

Isobares d'adsorption
de H_2 sur ZnO pur ou
dopé.

Pression : 715 torrs
D'après (35b).



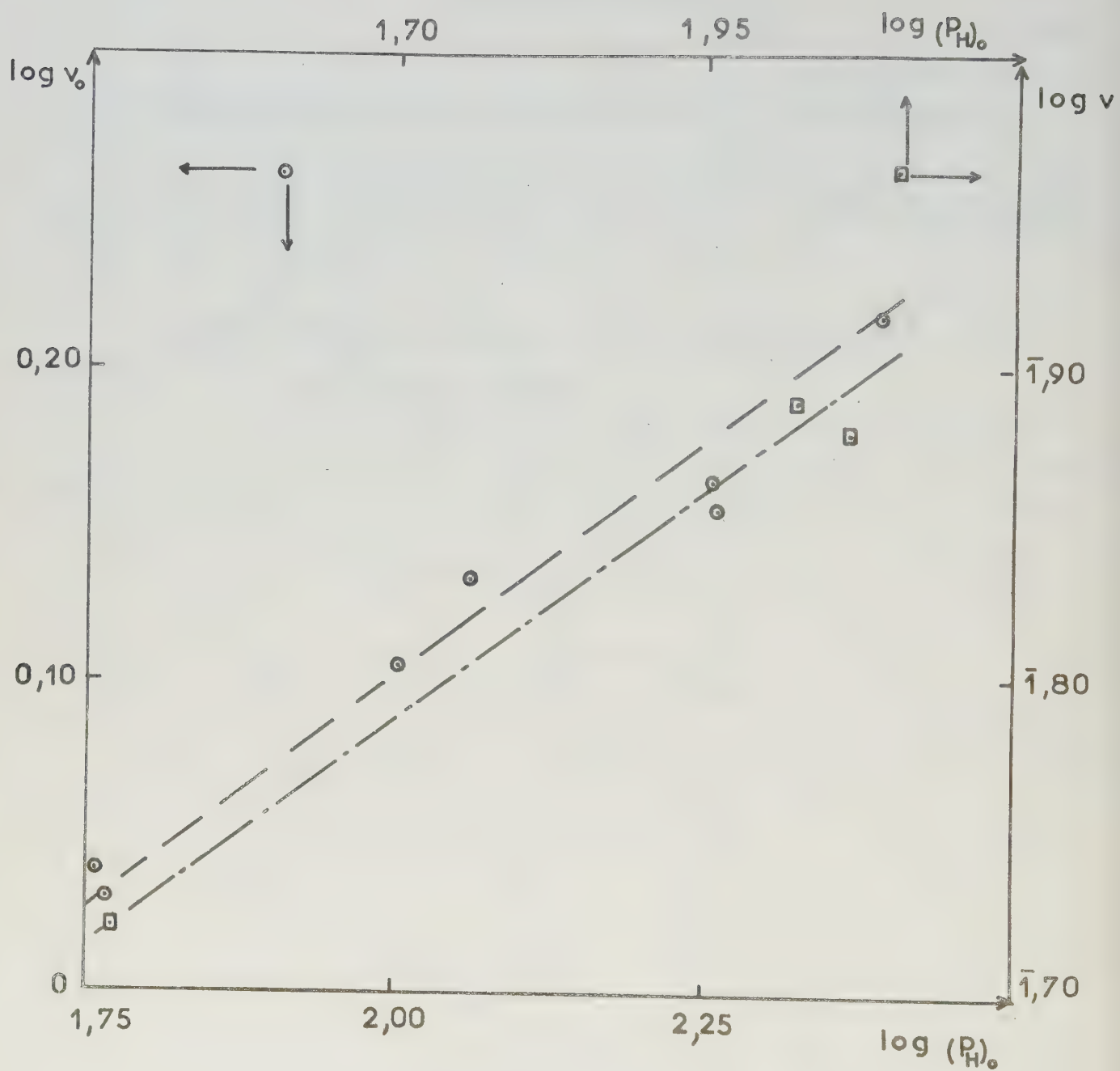


Figure 10

Détermination de l'ordre partiel initial par rapport à H_2 , à $162^\circ C$ (méthode différentielle).

Tableau 14

Expérience n°	$(p_E)_0$ torrs	$(p_H)_0$ torrs	v_0 torrs/min.
8	56,9	56,9	1,10
9	58,5	58,5	1,07
12	59,7	103,8	1,27
13	56,7	117,0	1,36
14	60,0	180	1,46
15	59,5	184	1,43
16	59,0	246	1,65

Tableau 15

Expérience n°	$(p_E)_0$ torrs	$(p_H)_0$ torrs	v_0 torrs/min.
6	29,7	29,7	0,53
17	29,1	106,4	0,78
18	28,0	117,5	0,76

L'ordre partiel initial de l'éthylène, y_0 , déduit des résultats du tableau 16 et de la figure 11, est proche de 0,7, sous réserve que ce réactif ne soit pas en excès dans le mélange réactionnel. Il est ainsi vérifié que la somme $(x_0 + y_0)$ est égale à l'ordre global initial mesuré, c'est-à-dire à l'unité.

Tableau 16

Expérience n°	$(p_H)_0$ torrs	$(p_E)_0$ torrs	v_0 torrs/min.
18	117,5	28,0	0,76
13	117,0	56,7	1,36
12	103,8	59,7	1,27
19	120,5	89,5	1,60
20	117,0	87,0	1,75
10	112,3	112,3	1,90
11	115,4	115,4	2,06

Tableau 17

Expérience n°	$(p_H)_0$ torrs	$(p_E)_0$ torrs	v_0 torrs/min.
7	50	50	0,93
21	46	96	0,77

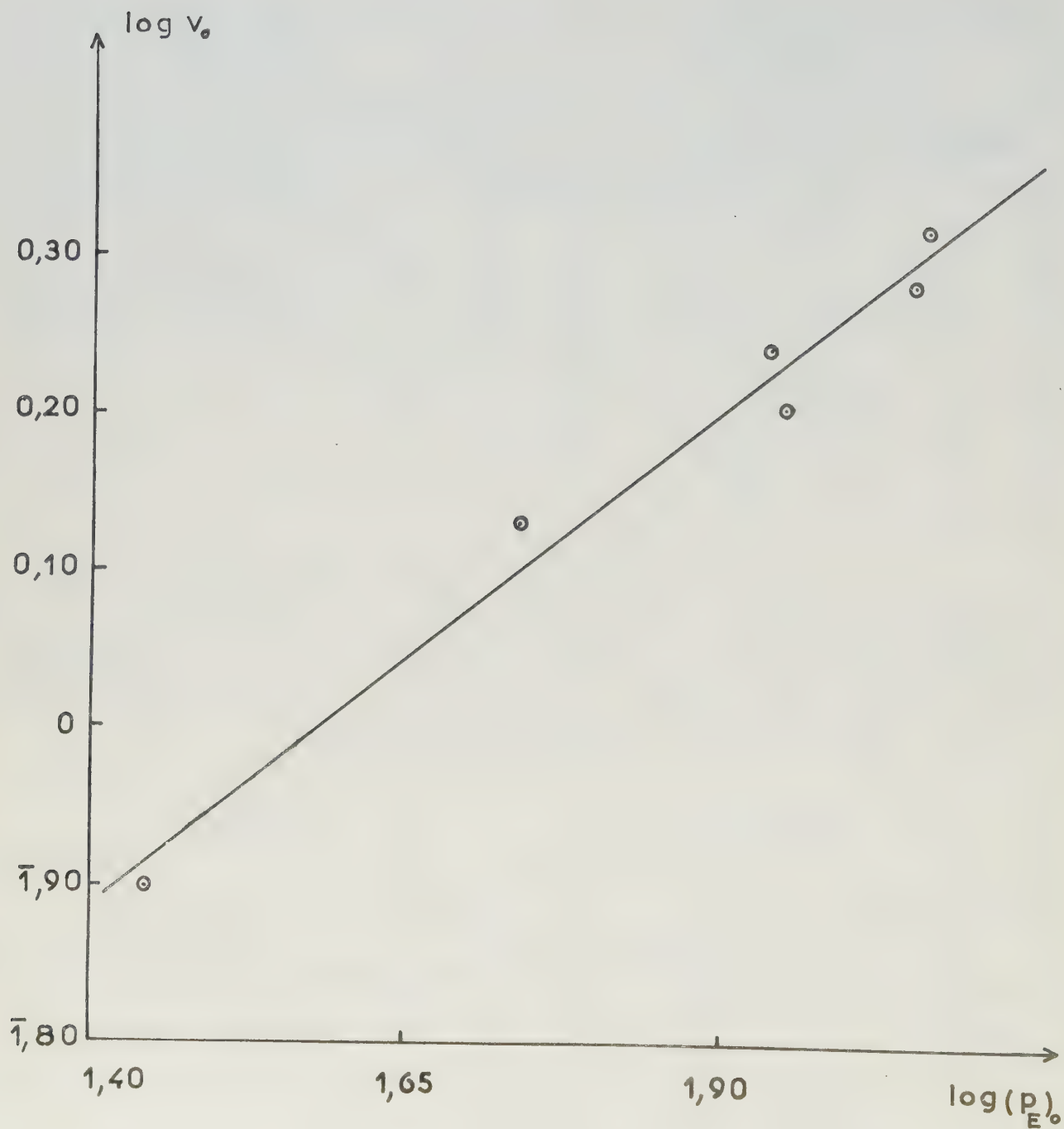


Figure II

Détermination de l'ordre partiel initial par rapport à C_2H_4 , à $162^\circ C$
(méthode différentielle).

L'étude des mélanges réactionnels riches en éthylène n'a pas été faite de façon systématique. Il semble cependant (tableau 17) que l'ordre partiel de ce réactif devienne négatif dans ce cas, résultat déjà obtenu à 112°C (paragraphe B, tableau 12).

2/ Détermination des ordres au cours du temps.

a) Ordre global.

Il a été déterminé par la méthode différentielle avec des mélanges réactionnels stoechiométriques de pression totale initiale $2\pi_0$ variable (tableau 18, fig.12).

Tableau 18

Expérience n°	π_0 torrs	ordre global mesuré	temps de demi-réaction en minutes
6	29,7	1,25	54
8	56,9	1,50	45
10	112,3	1,80	62
11	115,4	1,85	68

Il ressort de la figure 12 que cet ordre ne reste constant qu'à l'issue d'une période initiale caractérisée par une chute sensible de la vitesse de réaction. En outre, cet ordre augmente avec la pression totale initiale, la valeur mesurée étant dans tous les cas supérieure à celle de l'ordre global initial, c'est-à-dire à 1.

Ce résultat suggère immédiatement que la réaction est affectée par un phénomène d'inhibition, c'est-à-dire que les ordres précédents sont des ordres apparents (voir plus loin).

b) Ordres partiels.

L'ordre relatif à C_2H_4 a été mesuré par la méthode

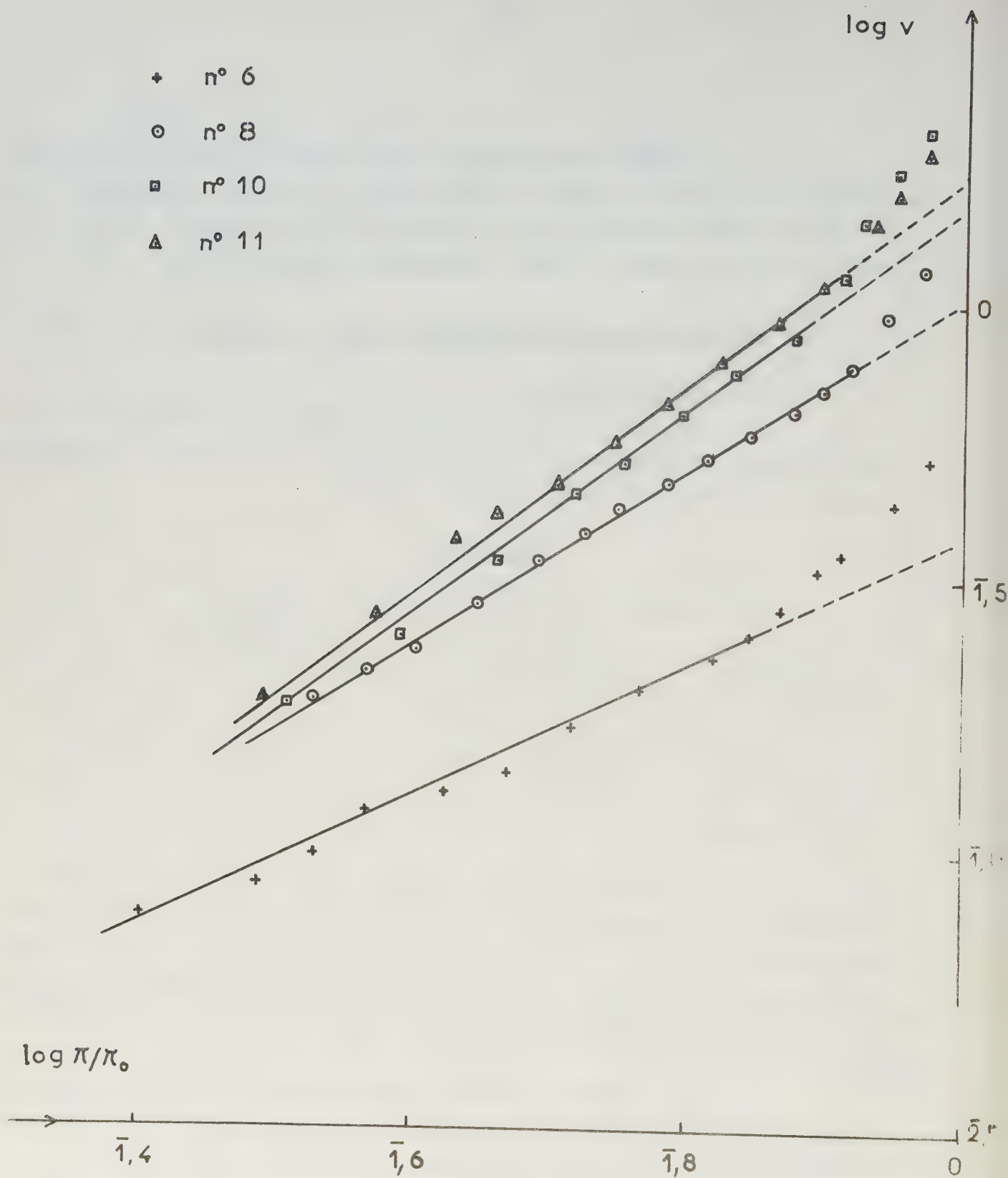


Figure 12

Détermination de l'ordre global au cours du temps, à 162°C
 (méthode différentielle).

d'isolement d'OSTWALD.

Les courbes représentatives des fonctions

$$\log v = f \left[\log \frac{P_E}{(p_E)_0} \right]$$

concernant des mélanges à gros excès d'hydrogène (tableau 19) sont tracées sur la figure 13. Elles peuvent être considérées comme des droites par des taux de réaction inférieurs à 70 %. Contrairement aux diagrammes de détermination de l'ordre global (fig. 12), il n'est pas observé de chute sensible de vitesse en début de réaction.

Tableau 19

Expérience n°	$(p_H)_0$	$(p_E)_0$	Ordre relatif à C_2H_4
16	246,4	59	0,80
15	184,0	59,5	0,75
14	180	60	0,75
18	117,5	28	0,70
17	106,4	29,1	0,65

L'ordre partiel par rapport à C_2H_4 semble augmenter légèrement avec les pressions partielles initiales des réactifs. Cependant, cette variation étant de la dimension de l'erreur expérimentale, il n'est pas possible de conclure à une relation entre ces grandeurs.

L'ordre partiel de l'éthylène au cours du temps est donc voisin de 0,7, c'est-à-dire qu'il est pratiquement égal à son ordre partiel initial.

L'emploi de la méthode d'isolement d'OSTWALD n'a, par contre, pas permis de mesurer l'ordre partiel de l'hydrogène au cours du temps.

En effet, en présence d'un excès de C_2H_4 , les varia-

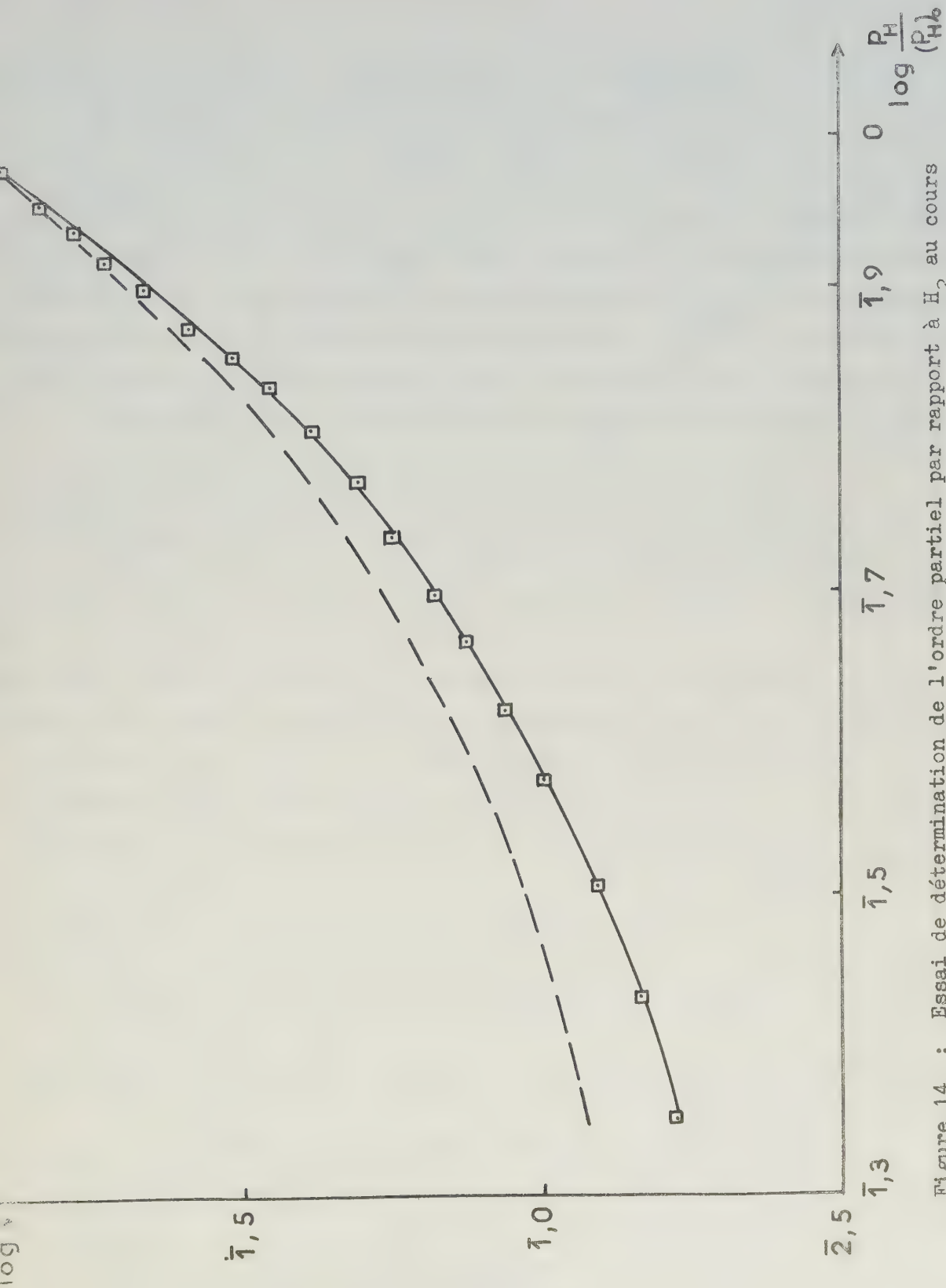


Figure 14 : Essai de détermination de l'ordre partiel par rapport à H_2 au cours du temps , à $162^\circ C$ (méthode différentielle). - Expérience réalisée en présence d'un excès de C_2H_4 .- La courbe en traits interrompus a été obtenue au terme d'une correction tenant compte de la variation de p_E au cours du temps.

tions de $\log v$ en fonction de $\log P_H/(p_H)_0$ ne sont pas linéaires, la pente de la courbe expérimentale décroissant constamment au cours du temps (fig.14, expérience n°21, tableau 17). Le rapport $(P_E/p_H)_0$ n'étant que de 2 dans l'expérience n°21, il y a lieu de corriger l'erreur commise en considérant p_E comme constant au cours du temps. La courbe expérimentale obtenue après correction (en affectant l'ordre partiel 0,7 à C_2H_4) possède une pente proche de 3 en début de réaction, ce qui traduit une décroissance rapide de la surface active, c'est-à-dire, une inhibition. Mais la diminution de cette pente au cours du temps signifie une atténuation de cette inhibition (fig.14).

L'emploi d'un excès de C_2H_4 modifie donc de façon notable les caractéristiques de la réaction. Par suite, l'ordre partiel de l'hydrogène a dû être déterminé par une autre méthode, parfois appelée "méthode des pressions partielles initiales constantes".

Des mélanges réactionnels m de même pression partielle initiale de C_2H_4 , mais contenant des pressions partielles initiales d'hydrogène variables et telles que $(p_H)_{0,m} \geq (p_E)_0$ ont été utilisés. Pour une pression partielle instantanée de C_2H_4 fixée, la vitesse de réaction v_m est reliée à la pression partielle instantanée d'hydrogène par l'équation :

$$v_m = k' (p_H)_m^x$$

d'où :

$$\log v_m = x \log (p_H)_m + \text{constante} \quad (38)$$

La pente de la droite d'équation : $\log v_m = f [\log (p_H)_m]$ représente l'ordre partiel cherché.

Deux séries de mesures ont été effectuées, en choisissant $(p_E)_0 = 60$ torrs. Dans la première série, $p_E = 40$ torrs, dans la deuxième, $p_E = 20$ torrs (fig. 15).

Cette méthode est d'une précision assez limitée. Elle autorise néanmoins les conclusions suivantes :

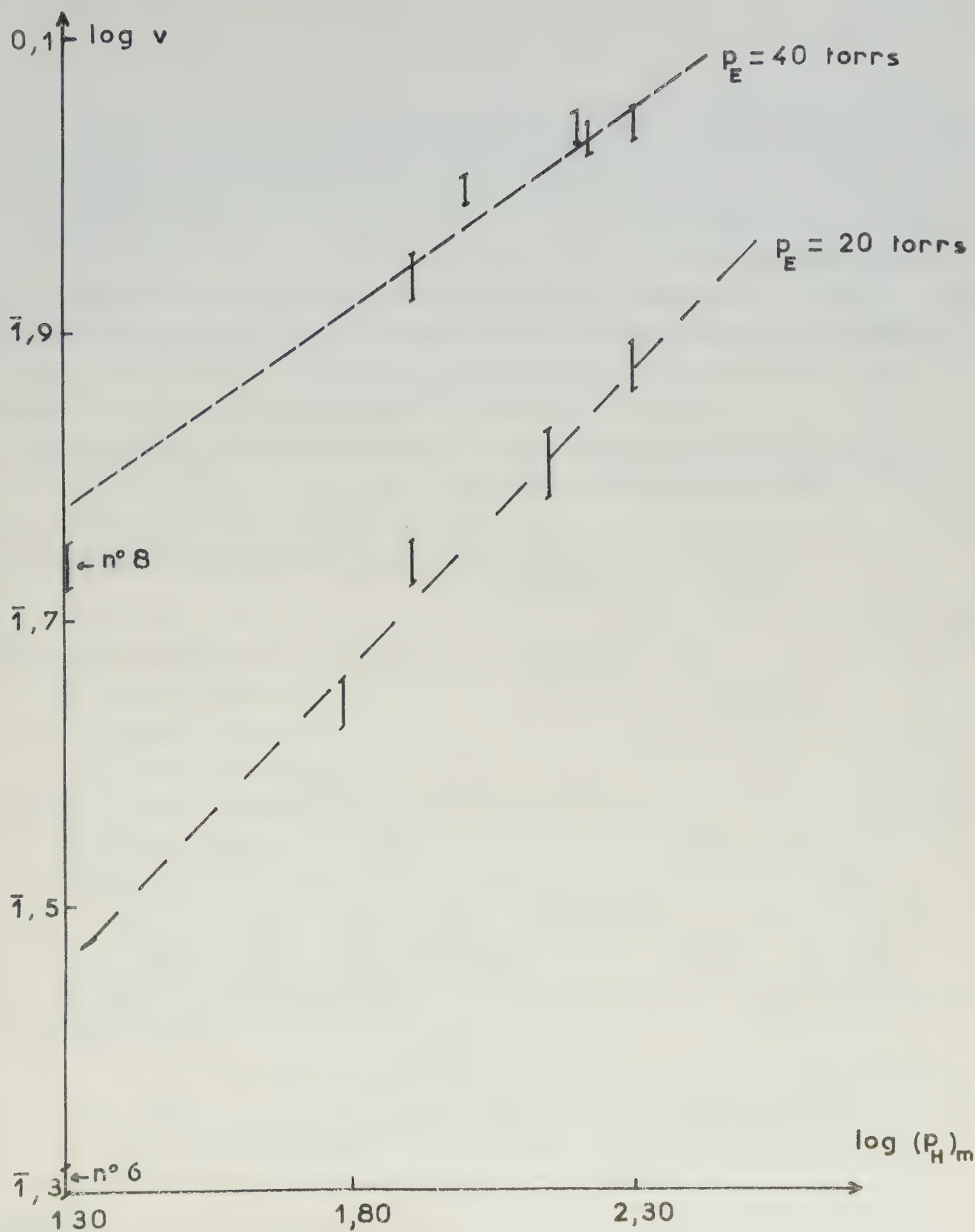


Figure 15

Détermination de l'ordre partiel par rapport à H_2 au cours du temps, à $162^\circ C$, par la méthode des pressions partielles initiales constantes.

- la valeur de x est : $0,4 \pm 0,15$
- cette valeur n'est applicable qu'aux mélanges contenant un excès d'hydrogène, les points expérimentaux relatifs aux mélanges stoechiométriques (expériences n°6 et 8) s'écartant sensiblement des droites expérimentales.

L'ordre partiel de l'hydrogène au cours du temps a donc une valeur voisine de son ordre initial ($x_0 = 0,3$) sous réserve que le mélange réactionnel initial contienne un excès de ce réactif.

Enfin, la présence d'éthane dans le mélange réactionnel initial n'a pas d'influence sur la cinétique de la réaction (sous réserve que ce gaz soit bien sec).

3/ Influence de la chimisorption préalable d'un réactif ou du produit de la réaction.

Les conditions de la chimisorption sont les suivantes :

- pression : 60 torrs
- température : 162°C
- durée du traitement : 12 heures

Après évacuation rapide de l'enceinte réactionnelle à 162°C , un mélange stoechiométrique (pression totale : 120 torrs) est introduit à la même température. La chimisorption préalable de C_2H_6 et H_2 n'a pas d'influence notable sur le comportement du catalyseur. Par contre, le traitement préalable en atmosphère d'éthylène entraîne une diminution considérable de la vitesse initiale de réaction. Celle-ci est en effet 10 fois plus faible ($0,10$ torr/minute) qu'en présence d'un catalyseur vierge.

4/ Détermination de l'énergie apparente d'activation.

Il s'agit tout d'abord de définir une constante de vitesse, c'est-à-dire un paramètre ne dépendant que de la température de la réaction. Or il a été constaté que l'ordre au cours du

temps varie avec la pression totale initiale (Tableau 18). Il est donc nécessaire d'effectuer des expériences à température variable sous une même pression totale initiale $2 \pi_0$. A 145°C , 162°C et 175°C , l'ordre global au cours du temps, mesuré pour $\pi_0 = 60$ torrs, est très proche de 1,5 d'après la méthode différentielle. Ce résultat est assez bien vérifié par le tracé des transformées linéaires des courbes d'équation $\pi = f(t)$ suivant l'équation (19a) (fig.16) :

$$(\pi_0/\pi)^{0,5} = 0,5 \pi_0^{0,5} kt + 1 \quad (19a)$$

(équation obtenue en faisant $n = 1,5$ dans l'équation (19) de la section II). Le diagramme d'ARRHENIUS correspondant (fig.17) indique, pour l'énergie apparente d'activation, la valeur

$$E_a = 6 \pm 0,5 \text{ kcal/mole}$$

Cependant, cette valeur concerne une surface catalytique partiellement empoisonnée par C_2H_4 (voir paragraphe C 5). Il est préférable de calculer E_a à l'aide de constantes obtenues en présence d'un catalyseur non empoisonné. Si la surface catalytique est en contact avec un mélange réactionnel stoechiométrique, le phénomène d'empoisonnement peut être négligé durant les premiers instants de la réaction. La pente de la courbe représentant les variations de $\log v_0 = f(\frac{1}{T})$ fournit alors une mesure approximative de E_a (fig.17) soit :

$$E_a = 4,5 \pm 1 \text{ kcal/mole}$$

Cette valeur est un peu inférieure à la précédente. Cet écart est justifié car la présence d'un inhibiteur tend à augmenter l'énergie apparente d'activation.

Le résultat marquant de ces mesures reste la décroissance considérable de E_a par rapport à la valeur mesurée entre 110 et 125°C (21 kcal/mole), décroissance dont il est rendu compte au paragraphe E.

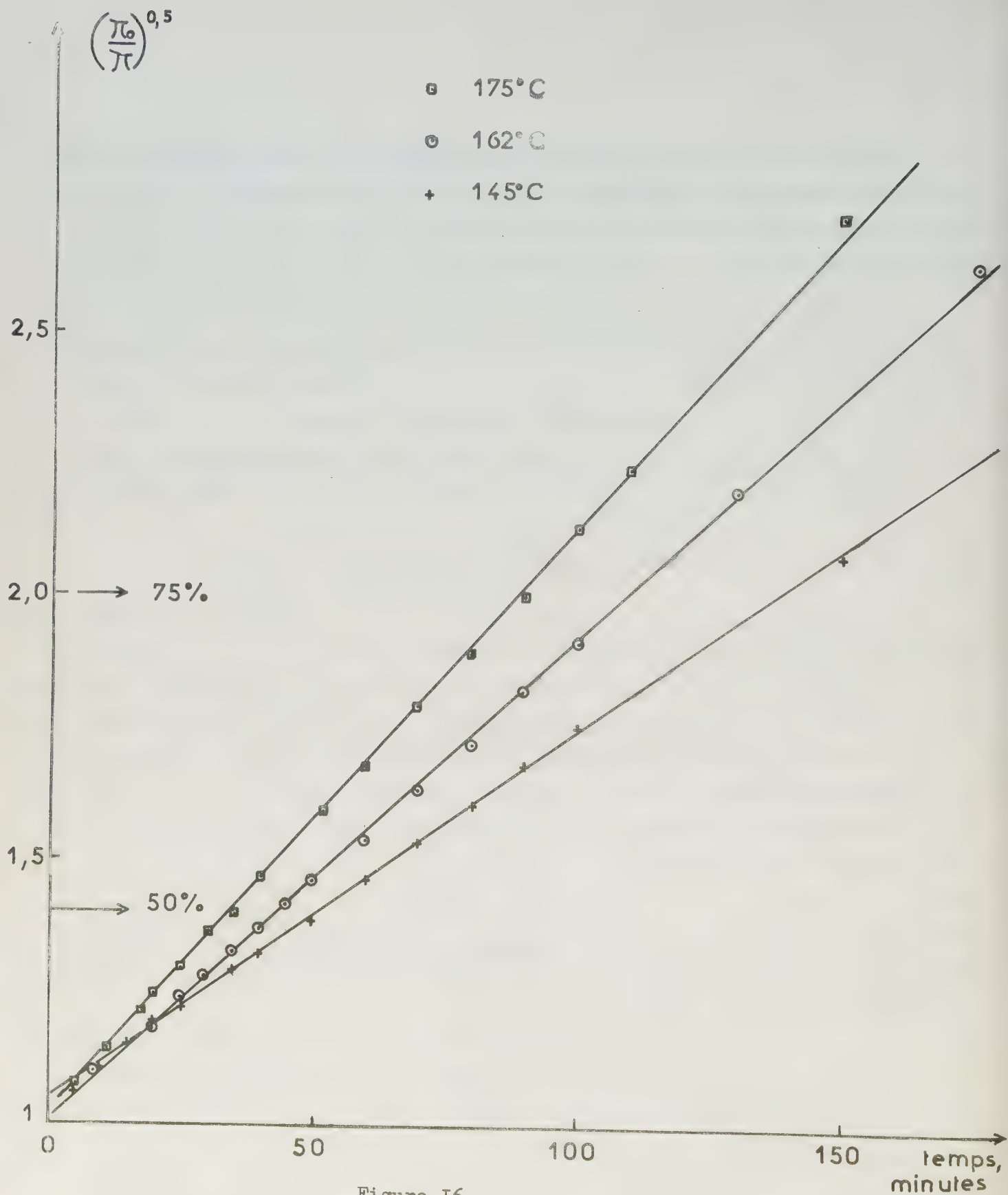


Figure I6

Transformées linéaires des courbes d'équation : $\pi = f(t)$ selon l'équation (I9a).

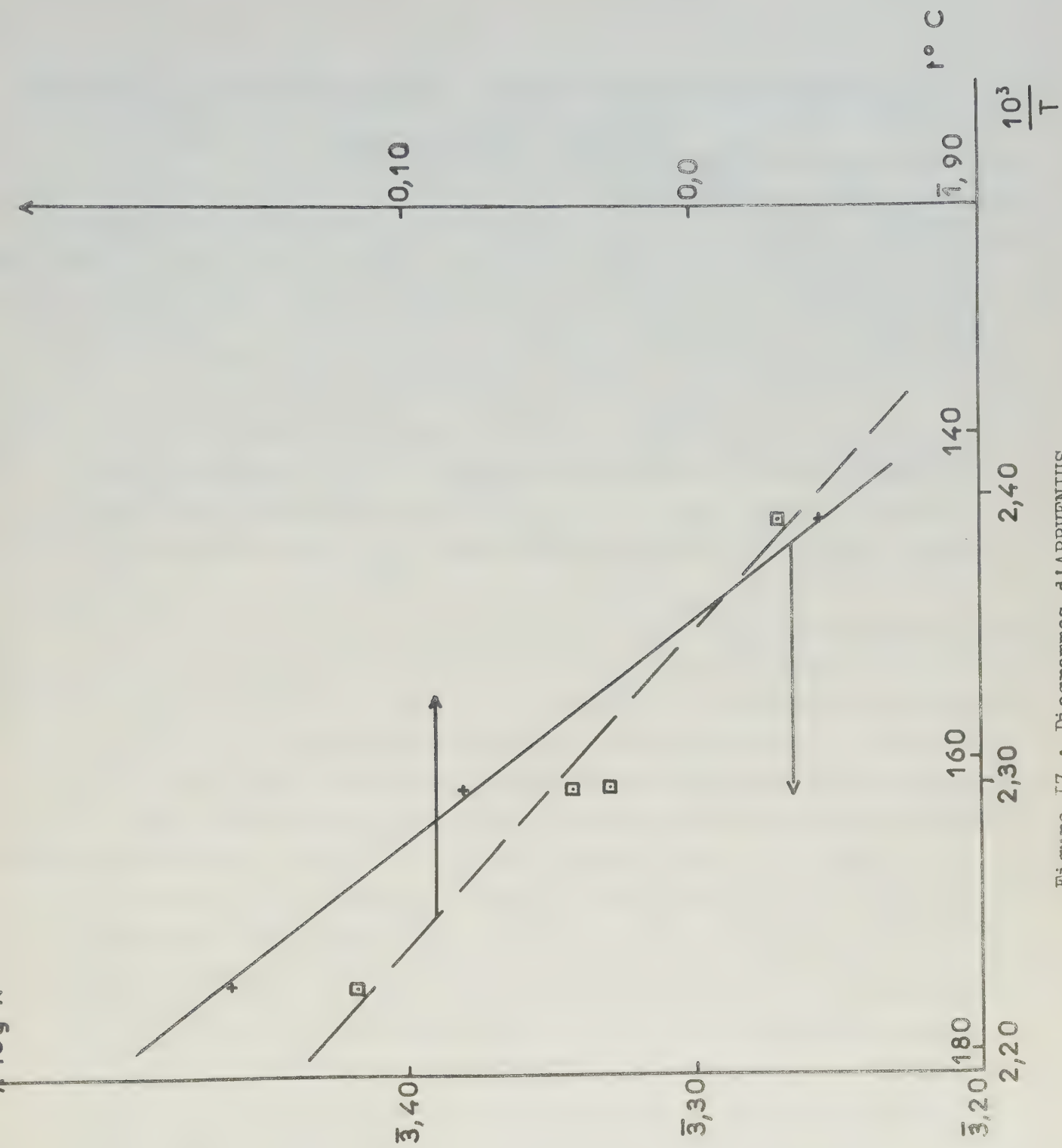


Figure 17 : Diagrammes d'ARRHENIUS.-

5/ Discussion des résultats - Effet inhibiteur de l'éthylène.

a) Effet inhibiteur de l'éthylène.

L'éthane étant sans influence sur la cinétique de la réaction (parag.C2 et C4), l'hypothèse d'une action inhibitrice de l'éthylène permet de rendre compte des données précédentes ainsi que des résultats du paragraphe A5 (Impossibilité de restaurer la surface active d'un catalyseur ayant déjà réagi à 162°C, par mise sous vide prolongée, soit à cette température, soit même à 400°C).

En effet, l'ordre global au cours du temps croît avec la pression totale initiale du mélange stoechiométrique (tableau 18). La chimisorption de l'un des réactifs est donc responsable d'une diminution de la surface active du cours de la réaction. Les arguments suivants montrent sans équivoque que ce réactif est C_2H_4 :

1°) Si C_2H_4 est en excès, l'ordre initial par rapport à ce réactif devient négatif (tableau 17).

2°) La chimisorption préalable de ce gaz entraîne un abaissement considérable de la vitesse initiale (paragraphe C4).

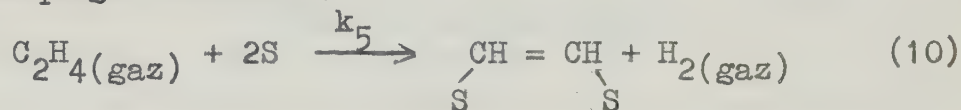
L'étude de la réaction d'hydrogénation de C_2H_4 en présence de catalyseurs au nickel a d'ailleurs révélé l'existence d'un effet inhibiteur analogue. En effet, un catalyseur usé est moins actif qu'un catalyseur frais ⁽⁴⁷⁾⁽⁴⁸⁾ et un traitement préalable par C_2H_4 entraîne également une diminution considérable de la vitesse de réaction ⁽⁴⁶⁾. En outre, l'emploi de $C_2^{14}H_4$ a permis de montrer que certaines des individualités engendrées par C_2H_4 en présence de nickel sont inactives vis à vis de l'hydrogène ⁽⁷⁹⁾. Enfin, SCHWAB ⁽⁸⁰⁾ incrimine des "effets d'empoisonnement irréversibles" pour justifier la diminution de vitesse initiale observée quand le rapport $(P_E/p_H)_0$ augmente.

D'autre part, étudiant la même réaction en présence de cuivre réduit, HALSEY ^(81a) rapporte que la surface du catalyseur est altérée de façon irréversible au cours de la réaction, phénomène qu'il qualifie ultérieurement "d'effet de mémoire" ^(81b). L'effet

inhibiteur de l'éthylène au cours de la réaction d'hydrogénation de ce gaz est donc assez fréquemment observé.

Les caractères de cette inhibition en présence de ZnO doivent maintenant être précisés. WOODMAN et TAYLOR (⁵⁹) ont remarqué que l'éthylène seul au contact de l'oxyde de zinc se polymérise lentement à 218°C. Ce phénomène n'a pas été observé au cours du présent travail : même à 400°C sous 120 torrs, le système ZnO-C₂H₄ n'accuse pas de diminution sensible de pression au cours du temps.

Les données de la spectrographie infrarouge (deuxième chapitre, section II, paragraphe B₁) suggèrent plutôt qu'un complexe inactif constitué d'un groupement vinylidène est engendré par la réaction de craquage suivante :



cette réaction étant interdite dans le cas où le catalyseur a préalablement adsorbé de l'hydrogène. Elles indiquent que la formation de cette espèce inactive est irréversible, en accord avec les résultats des expériences de régénération du catalyseur (paragraphe A5). La réaction (10) doit être favorisée par la présence d'un excès de C₂H₄ et retardée par l'emploi d'un excès de H₂ dans le mélange réactionnel.

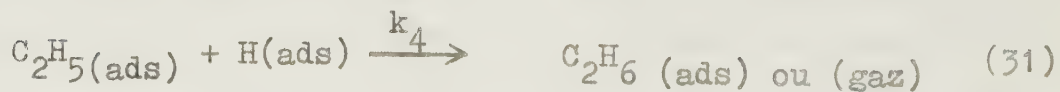
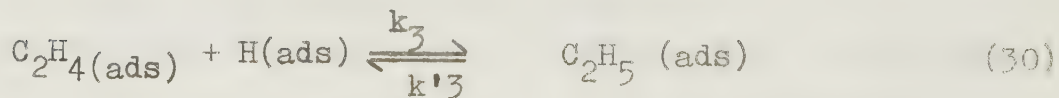
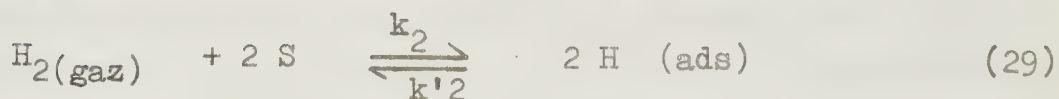
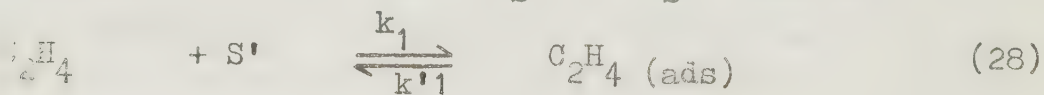
L'éthylène intervient donc à la fois comme réactif et comme inhibiteur. Son rôle inhibiteur est négligeable dans le cas où l'hydrogène est en excès dans le mélange réactionnel. (Les ordres partiels initiaux sont alors sensiblement égaux aux ordres partiels mesurés au cours du temps). Dans le cas contraire la formation du poison (équation (10)) entraîne une diminution de la surface active durant la réaction d'hydrogénation. Comme il est improbable que deux réactions conduisant, l'une à une espèce adsorbée inactive vis à vis de H₂ (équation (10)), l'autre à une individualité adsorbée très réactive vis à vis de ce gaz (équation (28)) fassent intervenir les mêmes sites, l'hypothèse suivante paraît la plus satisfaisante.

L'éthylène se chimisorbe sous une forme réactive sur des sites S' tandis qu'il engendre une espèce inactive adsorbée irréversiblement sur des sites S concurremment à l'hydrogène. Autrement dit, la réaction d'hydrogénation est concurrencée par une réaction de craquage. Le taux de cette dernière doit cependant demeurer très faible en raison du blocage des sites S par le complexe $\text{CH} = \text{CH}$.

Cependant l'altération de la surface par ce complexe étant irréversible, il n'est pas possible de la décrire à l'aide des lois relatives aux équilibres de chimisorption. Une explication semi-quantitative est néanmoins proposée ci-après.

b) Mécanisme réactionnel.

Le processus réactionnel envisagé au paragraphe B3 permet encore de rendre compte des résultats expérimentaux à condition de faire intervenir la réaction (10).



Soit θ_p le taux de recouvrement de l'espèce inactive $\text{CH} = \text{CH}$. La fonction $\theta_p(t)$ ne peut pas être explicitée mais elle rend compte de l'intervention de cet inhibiteur. Quand le mélange réactionnel contient un excès d'hydrogène, ou, pour un mélange stoechiométrique, durant les premiers instants de la réaction,

l'effet inhibiteur est négligeable et θ_p sera considéré comme très petit.

L'application de la loi de l'état stationnaire conduit aux équations (33), (34) (déjà énoncées au paragraphe B-3) et (39) ci-dessous :

$$\frac{d\theta_H}{dt} = k_2 p_H (1 - \theta_H - \theta_p)^2 - k'_2 \theta_H^2 - k_3 \theta_E \theta_H + k'_3 \theta_{C_2H_5} - k_4 \theta_{C_2H_5} \theta_H = 0 \quad (39)$$

Supposons que la vitesse de la réaction soit contrôlée par la vitesse d'adsorption de l'un des réactifs. Elle doit alors être décrite par l'une des expressions suivantes :

$$v = s' k_1 p_E (1 - \theta_E) \quad (40)$$

ou

$$v = s^2 k_2 p_H (1 - \theta_H - \theta_p)^2 \quad (35a)$$

La résolution du système formé par les équations (33), (34), et (39) montre que θ_E et θ_H sont des fonctions complexes de p_E et p_H . Il apparaît néanmoins que les expressions (40) et (35a) ne justifient pas de façon simple les résultats expérimentaux.

Si l'étape déterminante de la réaction est la combinaison de deux espèces adsorbées, les étapes (28) et (29) peuvent être considérées comme équilibrées. Les expressions de θ_E et θ_H , calculées à l'aide des équations (33a) (cf paragraphe B3) et (39a) ci-dessous) :

$$k_2 p_H (1 - \theta_H - \theta_p)^2 - k'_2 \theta_H^2 = 0 \quad (39a)$$

sont alors respectivement :

$$\theta_E = \frac{b_E p_E}{1 + b_E p_E} \quad (33b)$$

$$\theta_H = \frac{b_H^{1/2} p_H^{1/2} (1 - \theta_p)}{1 + b_H^{1/2} p_H^{1/2}} \quad (39b)$$

Si l'étape (30) est la plus lente, la vitesse de la réaction globale s'énonce :

$$v = k_3 s s' \theta_E \theta_H \quad (36)$$

c'est-à-dire, compte tenu des équations (33b) et (39b) :

$$\begin{aligned} v &= k_3 s s' b_E b_H^{1/2} \frac{p_E p_H^{1/2} (1 - \theta_p)}{(1 + b_E p_E) (1 + b_H^{1/2} p_H^{1/2})} \\ &= K' \frac{p_E p_H^{1/2} (1 - \theta_p)}{(1 + b_E p_E) (1 + b_H^{1/2} p_H^{1/2})} \end{aligned} \quad (41)$$

Si la vitesse de la réaction globale est contrôlée par l'étape (31), elle doit être de la forme (cf. paragraphe B-3) :

$$v = \frac{s^2 k_4 k_3 \theta_E \theta_H^2}{k'_3} \quad (37a)$$

soit :

$$\begin{aligned} v &= \frac{s^2 k_4 k_3 b_E b_H}{k'_3} \cdot \frac{p_E p_H (1 - \theta_p)^2}{(1 + b_E p_E) (1 + b_H^{1/2} p_H^{1/2})^2} \\ &= K \frac{p_E p_H (1 - \theta_p)^2}{(1 + b_E p_E) (1 + b_H^{1/2} p_H^{1/2})^2} \end{aligned} \quad (42)$$

Les équations (41) et (42) permettent toutes deux de justifier les valeurs des ordres mesurés. Cependant s'il est admis que l'éthylène s'adsorbe sur un seul site S' (cf. deuxième chapitre, section II, paragraphe B-2, alinéa c), l'individualité résultante, qui possède un électron célibataire, doit être plus réactive qu'un radical éthyl adsorbé. Il est donc vraisemblable que l'étape (31) continue de contrôler la vitesse de la réaction globale.

L'équation (42) doit maintenant être confrontée aux résultats expérimentaux.

1°) Quand le mélange réactionnel contient un excès d'hydrogène, l'empoisonnement des sites S décrit par l'équation (10) doit être négligeable et $\theta_p \ll 1$.

L'équation (42) s'écrit alors :

$$v = \frac{K p_E p_H}{(1 + b_E p_E)(1 + b_H^{1/2} p_H^{1/2})^2} \quad (43)$$

expression bien vérifiée par les valeurs des ordres partiels des réactifs mesurés en présence d'un excès d'hydrogène (0,3 pour H_2 et 0,7 pour C_2H_4).

2°) Dans le cas d'un mélange stoechiométrique, l'équation précédente rend compte des résultats obtenus au temps zéro seulement. Il est en effet possible de considérer θ_p comme $\ll 1$ durant les tout premiers instants de la réaction.

L'équation (43), appliquée dans les conditions initiales, justifie alors les valeurs des ordres partiels initiaux (0,3 pour H_2 et 0,7 pour C_2H_4).

Par contre, au cours de la réaction, θ_p augmente et seule l'équation (42) est à considérer. En posant $p_H = p_E = \pi$, la transformée logarithmique de (42) prend la forme :

$$\log v = r \left(\log \frac{\pi}{\pi_0} \right) + 2 \log (1 - \theta_p) \quad (44)$$

La valeur de l'ordre global apparent de la réaction dépend donc des variations de $(1 - \theta_p)$ au cours du temps et ceci peut justifier l'allure des courbes représentées sur la figure 12. En effet, comme θ_p augmente au cours du temps, $2 \log (1 - \theta_p)$, presque nul initialement, devient de plus en plus négatif. La décroissance de vitesse résultant de l'intervention de ce terme s'ajoute alors

à la diminution de vitesse selon l'ordre global unité. En outre, cette décroissance est plus marquée en début de réaction. Ce résultat s'explique par une diminution de la vitesse d'empoisonnement au cours du temps.

D'autre part, selon (44), l'ordre global apparent doit être d'autant plus élevé que la vitesse d'empoisonnement est plus grande. Or celle-ci semble dépendre plus de p_E que de p_H . En effet, d'après l'équation (10), elle doit être de la forme :

$$\frac{d\theta_p}{dt} = k_5 p_E (1 - \theta_p - \theta_H)^2 \quad (45)$$

Comme θ_H augmente peu avec p_H , cette vitesse doit augmenter avec la pression totale initiale $2 \pi_0$ d'un mélange réactionnel stoechiométrique.

L'augmentation de l'ordre global apparent avec la pression totale initiale π_0 (fig. 12) trouve ainsi sa justification.

3°) Quand l'éthylène est en excès dans le mélange réactionnel, l'équation (42) s'applique durant toute la réaction.

En négligeant les variations de p_E au cours du temps (voir paragraphe C-2, alinéa b), sa transformée logarithmique prend la forme :

$$\log v = f \left[\log \frac{p_H}{(p_H)_0} \right] + 2 \log(1 - \theta_p) \quad (46)$$

L'équation précédente permet de rendre compte de l'allure de la courbe représentative de $\log v = f \left[\log \frac{p_H}{(p_H)_0} \right]$, tracée sur la fig. 14 et met en évidence l'impossibilité de déterminer l'ordre partiel par rapport à l'hydrogène quand le mélange réactionnel contient un excès de C_2H_4 .

Enfin, rappelons qu'à 112°C, en présence d'un excès de C_2H_4 (expérience n°5, fig. 3, paragraphe B-3), la vitesse de réaction décroît sensiblement durant les 30 premières minutes de la

réaction puis varie très peu au cours du temps. Autrement dit, l'ordre partiel apparent de l'hydrogène est d'abord supérieur à 1, puis proche de zéro.

L'intervention de l'espèce inactive, $\text{CH} = \text{CH}$ peut rendre compte de la brusque chute de vitesse enregistrée au début de l'expérience. Toutefois, elle n'explique pas que, par la suite, la vitesse décroisse selon un ordre très inférieur à 1.

D/ Etude de la réaction entre 200 et 400°C.

Les expériences ont été effectuées aux températures de : 210, 225, 250, 300, 350, 400°C. La cinétique de la réaction a fait l'objet d'une étude détaillée à 210°C.

1/ Etude cinétique de la réaction à 210°C.

a) Résultats expérimentaux.

Les résultats du tableau 20 et de la figure 18 montrent que la réaction est d'ordre zéro par rapport à l'hydrogène, d'ordre 1 par rapport à l'éthylène tant initialement qu'au cours du temps, à condition toutefois que l'oléfine ne soit pas en excès dans le mélange réactionnel (exp. n°27).

Tableau 20

Expérience	$(p_H)_0$ torr	$(p_E)_0$ torr	v_0 torr/min.
22	62,3	62,3	2,08
23	59,8	59,8	1,90
24	125,4	62,7	1,82
25	192,6	64,2	2,15
26	104,2	104,2	3,20
27	65,0	130,0	2,26

En effet , la vitesse initiale de réaction est proportionnelle à la pression partielle initiale de C_2H_4 et les courbes représentatives de $\log \frac{p_E}{(p_E)_0} = f(t)$ (transformées linéaires suivant la loi d'ordre 1 par rapport à C_2H_4) sont des droites pratiquement confondues (fig. 18 - pour plus de clarté, les courbes relatives aux expériences n° 23 et 27 n'ont pas été représentées).

L'équation de vitesse s'écrit alors :

$$v = k' p_E \quad (47)$$

la constante k' étant très voisine de $3,3.10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Cependant cette équation n'est pas vérifiée par les données de l'expérience n°27 (excès d'éthylène) tant dans les conditions initiales (tableau 20) qu'au cours du temps. (L'ordre partiel apparent de l'hydrogène mesuré au cours de cette expérience est en effet voisin de 1,2).

Pour cette raison, à l'issue des expériences n°26 et 27, le catalyseur a été, après évacuation rapide (15 minutes) à 210°C , mis en présence d'un mélange réactionnel neuf de même composition que le premier mélange utilisé. Dans le cas de l'expérience n° 26, la vitesse initiale n'est abaissée que de 20 %. Pour l'expérience n° 27, la diminution de v_0 est beaucoup plus importante (60 %). La surface active est donc beaucoup plus altérée après la réaction d'un mélange riche en éthylène.

En outre, une série d'expériences a été réalisée en introduisant en présence de catalyseurs frais, d'abord de l'éthylène (60 torrs) puis, à l'issue d'un temps t_E , de l'hydrogène sous la même pression. La mesure de la vitesse initiale est évidemment sujette à une erreur importante du fait de l'hétérogénéité du mélange réactionnel durant les premiers instants de la réaction. Effectivement, la vitesse de réaction croît durant quelques minutes, passe par un maximum, puis décroît en suivant approximativement l'ordre 1 jusqu'à un taux de réaction de 60 %. Le tableau 21 rassemble les résultats obtenus concernant les constantes de vitesse d'ordre 1 et

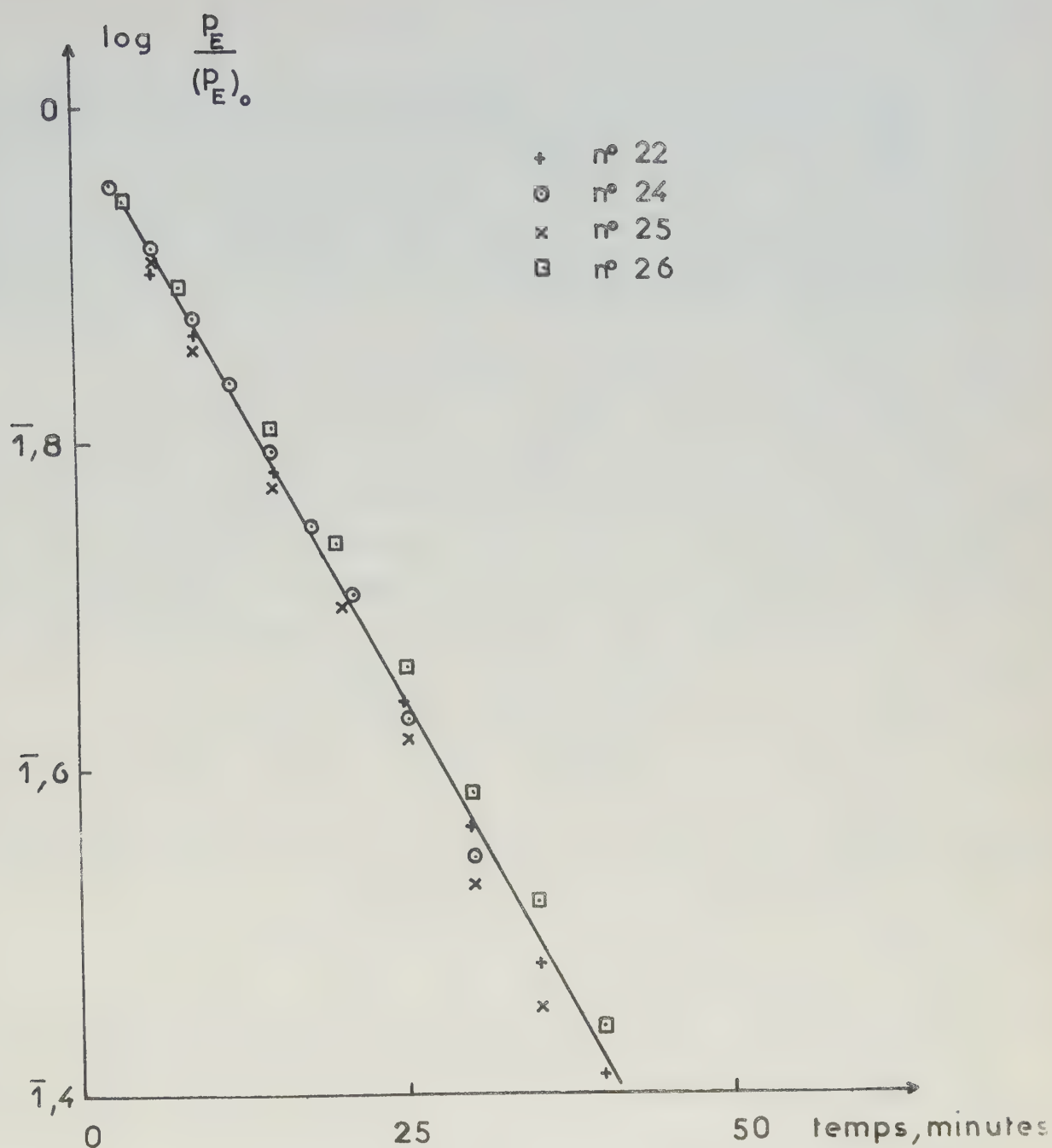


Figure 18

Transformées linéaires des courbes d'équation : $p_E = f(t)$ selon la loi d'ordre I par rapport à C_2H_4 .-- Température de réaction : $210^\circ C$.

les vitesses initiales (mesurées par la valeur maximale de la vitesse). Les valeurs indiquées pour $t_E = 0$ ont été mesurées avec des mélanges stoechiométriques homogènes de pression totale initiale égale à 120 torrs. Elles doivent être supérieures à celles que l'on observerait en injectant simultanément les deux réactifs initialement non mélangés.

Tableau 21

t_E minutes	v_0 torr/min.	k min^{-1}
0	2,0	$3,3 \cdot 10^{-2}$
1,5	0,50	$1,1 \cdot 10^{-2}$
3	0,41	$8,0 \cdot 10^{-3}$
15	0,36	$7,0 \cdot 10^{-3}$
60	0,33	$5,9 \cdot 10^{-3}$

L'ensemble de ces résultats montre que l'éthylène préadsorbé désactive partiellement la surface du catalyseur et suggère que cette désactivation intervient également quand le mélange réactionnel est riche en éthylène.

b) Discussion

Les hypothèses avancées au paragraphe C5, à savoir :

- intervention d'un mécanisme de LANGMUIR mettant en jeu l'éthylène adsorbé sur des sites S' et l'hydrogène atomique recouvrant des sites S ,
- désactivation des sites S par un groupement vinylidène engendré par C_2H_4 , peuvent encore rendre compte des résultats précédents.

Comme la vitesse de réaction ne dépend pas de la pression partielle de l'hydrogène, l'adsorption de ce réactif ne constitue pas l'étape lente du processus réactionnel.

Si l'adsorption de l'éthylène représente l'étape déterminante de ce processus, la vitesse de la réaction globale (cf.

paragraphe C5) doit être de la forme :

$$v = s'k_1 p_E (1 - \theta_E) \quad (40)$$

Cette équation rend compte de l'ordre 1 par rapport à C_2H_4 à condition que θ_E soit $\ll 1$ mais elle n'est pas vérifiée par les données de l'expérience n° 27.

L'ensemble des résultats cinétiques ne peut être justifié qu'en admettant pour étape lente du processus réactionnel l'une des étapes (30) ou (31). Cependant, pour des raisons déjà exposées au paragraphe C5 (alinéa b), c'est plutôt l'étape (31) qui doit être déterminante. Dans ce cas, compte tenu du phénomène d'empoisonnement des sites S par les groupements vinylidènes, la vitesse de la réaction globale est décrite par (cf. parag. C5) :

$$v = \frac{s^2 k_3 k_4 b_E b_H p_E p_H (1 - \theta_p)^2}{k'_3 (1 + b_E p_E) (1 + b_H^{1/2} p_H^{1/2})^2} \quad (42)$$

En admettant que $b_H p_H \gg 1 \gg b_E p_E$, l'équation précédente s'écrit :

$$v = K'' b_E p_E (1 - \theta_p)^2 \quad (48)$$

Si le mélange réactionnel ne contient pas d'excès de C_2H_4 , θ_p peut être considéré comme $\ll 1$ durant toute la réaction et l'équation (48) est identifiable à l'équation expérimentale (47).

Pour les mélanges riches en éthylène, θ_p n'est plus négligeable et la vitesse de réaction, qui serait pratiquement constante en l'absence d'inhibition, décroît au cours du temps en raison de l'accroissement de θ_p . La valeur de l'ordre partiel apparent de l'hydrogène (1,2) est ainsi justifiée.

Enfin, il faut remarquer que l'hypothèse de l'intervention d'un mécanisme de RIDEAL entre l'éthylène gazeux et l'hydrogène adsorbé à saturation conduirait à une équation cinétique analo-

gue à (48). Cette hypothèse s'énonce :



Cependant, elle ne permet pas de justifier l'existence d'un maximum d'activité catalytique vers 210°C (voir paragraphe suivant).

Par contre, le mécanisme envisagé précédemment, de type LANGMUIR, apporte une réponse satisfaisante (désorption de C_2H_4 , voir parag. E).

2/ Etude de la réaction aux températures supérieures à 210°C.

a) Résultats expérimentaux

Au-dessus de 210°C, la vitesse initiale de la réaction décroît à mesure que la température s'élève. Cette décroissance est irrégulière, mais le temps de demi-réaction augmente de façon continue (tableau 22). Les résultats indiqués ci-dessous ont été obtenus avec des mélanges stoechiométriques, la pression totale initiale étant de 120 torrs.

Tableau 22

Expérience	Température de réaction °C	v_0 torrs/minute	$t_{1/2}$ minutes	Ordre global
22 23	210	$2,0 \pm 0,1$	20	1
32	225	1,70	24	1
28	250	1,10	43	~ 0
29	300	1,02	55	~ 0
30	350	1,20	60	variable
31	400	0,72	70	1

L'énergie apparente d'activation n'a pu être calculée en raison de l'impossibilité de définir une loi de vitesse commune. En effet, à 250 et 300°C, les courbes $P = f(t)$ ont une pente sensiblement constante pour les taux de réaction compris entre 20 et 60 %, c'est-à-dire que l'ordre global apparent est voisin de zéro. A 350°C, cet ordre varie au cours du temps. A 400°C, il est constant et égal à l'unité.

Enfin, une expérience réalisée à 400°C avec un mélange réactionnel contenant un gros excès d'hydrogène [$(p_H)_0 = 165$ torrs, $(p_E)_0 = 56$ torrs] a donné les résultats suivants. La vitesse de réaction est constante pour des taux de réaction compris entre 10 et 60 %. La vitesse initiale observée est sensiblement égale à celle d'un mélange stoechiométrique dont la pression partielle d'éthylène est de 60 torrs (expérience n°31, tableau 22). En outre une certaine quantité de zinc métallique se dépose sur la paroi froide de l'enceinte réactionnelle située à la sortie supérieure du four.

b) Discussion

Dans le domaine de températures considéré, les réactifs et particulièrement l'hydrogène sont susceptibles de réduire l'oxyde de zinc, c'est-à-dire de modifier sa stoechiométrie. Certains auteurs (^{36,41b}) activent ZnO par chauffage en atmosphère d'hydrogène à des températures comprises entre 300 et 400°C, puis désorption sous pression réduite vers 400°C.

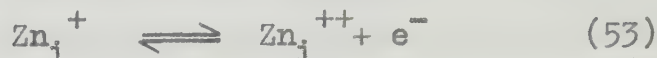
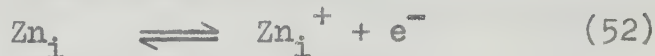
La nature de la phase non stoechiométrique superficielle engendrée par des traitements activants effectués soit sous vide, soit sous hydrogène a été très discutée (⁸²). Il semble, d'après des travaux récents (⁸³) que la non stoechiométrie résulte principalement de la présence d'atomes de zinc interstitiels en excès, mais l'hypothèse de la présence de lacunes d'oxygène $\square$ (voir quatrième chapitre, section I) ne saurait toutefois être écartée.

Les réactions de réduction généralement invoquées sont les suivantes :

- formation de zinc interstitiel :



- ionisation des atomes de zinc interstitiels :



la réaction (53) étant négligeable dans le domaine de températures étudié ici ⁽⁴³⁾.

Si la température de réaction est suffisamment élevée, la concentration en atomes de zinc interstitiels présents à la surface du solide doit augmenter au cours de la réaction (équation (51)) et la réaction (52) est donc favorisée. Mais cette concentration peut atteindre la concentration de dégénérescence. Dans ces conditions, les atomes de zinc forment des agrégats et le solide accuse un comportement électrique métallique. Dans certains cas, le zinc peut même se sublimer. ARGHIROPOULOS a d'ailleurs observé qu'un oxyde de zinc activé sous vide à 250°C, puis chauffé à 400°C dans l'hydrogène possède une conductivité de type métallique (l'énergie d'activation de conductivité est négative). En outre un dépôt de zinc métallique est observé sur les parois froides de l'enceinte réactionnelle.

Il s'ensuit qu'à température suffisamment élevée, l'hydrogène est susceptible de modifier l'activité catalytique de ZnO soit dans un sens positif (augmentation du nombre de sites actifs Zn_i^+ par suite du déplacement vers la droite des équilibres (51) et (52), soit dans un sens négatif (décroissance de la surface active par suite de la formation d'une phase métallique inactive dans la réaction d'hydrogénation de C_2H_4 ⁽⁷⁾).

L'ordre zéro observé à 250 et 300°C doit donc résulter

d'une compensation entre la diminution de vitesse suivant l'ordre 1 par rapport à C_2H_4 et l'accroissement du nombre de sites actifs au cours du temps.

D'autre part, comme la formation de la phase métallique inactive n'est certainement pas instantanée dans le domaine de températures considéré, la décroissance de vitesse initiale observée entre 210°C et 300°C est imputable à la désorption de l'éthylène.

Au-dessus de 300°C, la surface active du catalyseur est probablement altérée au cours de la réaction par suite d'une réduction lente et partielle à l'état métallique. A 400°C, l'éthylène est d'ailleurs susceptible de contribuer à cette réduction (^{8a}).

En résumé, au-dessus de 210°C, l'intervention de l'hydrogène (et peut-être, dans une moindre mesure, de l'éthylène) en tant qu'agent réducteur entraîne une variation de la surface active au cours de la réaction. Dans ces conditions les ordres de réaction mesurés traduisent l'évolution au cours du temps de plusieurs processus distincts et les constantes de vitesse correspondantes n'ont guère de signification. Il n'est donc pas possible de calculer l'énergie apparente d'activation à partir des constantes de vitesse. Cependant les phénomènes de réduction par les réactifs sont négligeables durant les premiers instants de la réaction. Les variations de l'énergie apparente d'activation E_a peuvent donc être approximativement décrites dans tout l'intervalle 80-400°C à l'aide de la courbe d'équation :

$$\log v_0 = f(1/T) \quad (54)$$

D'après la figure 19, E_a , mesurée par la pente de la courbe précédente, décroît constamment de 80 à 210°C, s'annule au voisinage de 210°C puis devient négative. Ce résultat est attribué à la désorption de C_2H_4 . La figure 19 représente également les variations de

$$\log (1/t_{1/2}) = f(1/T) \quad (55)$$

Elles sont analogues à celles de la fonction (54), mais on remarquera

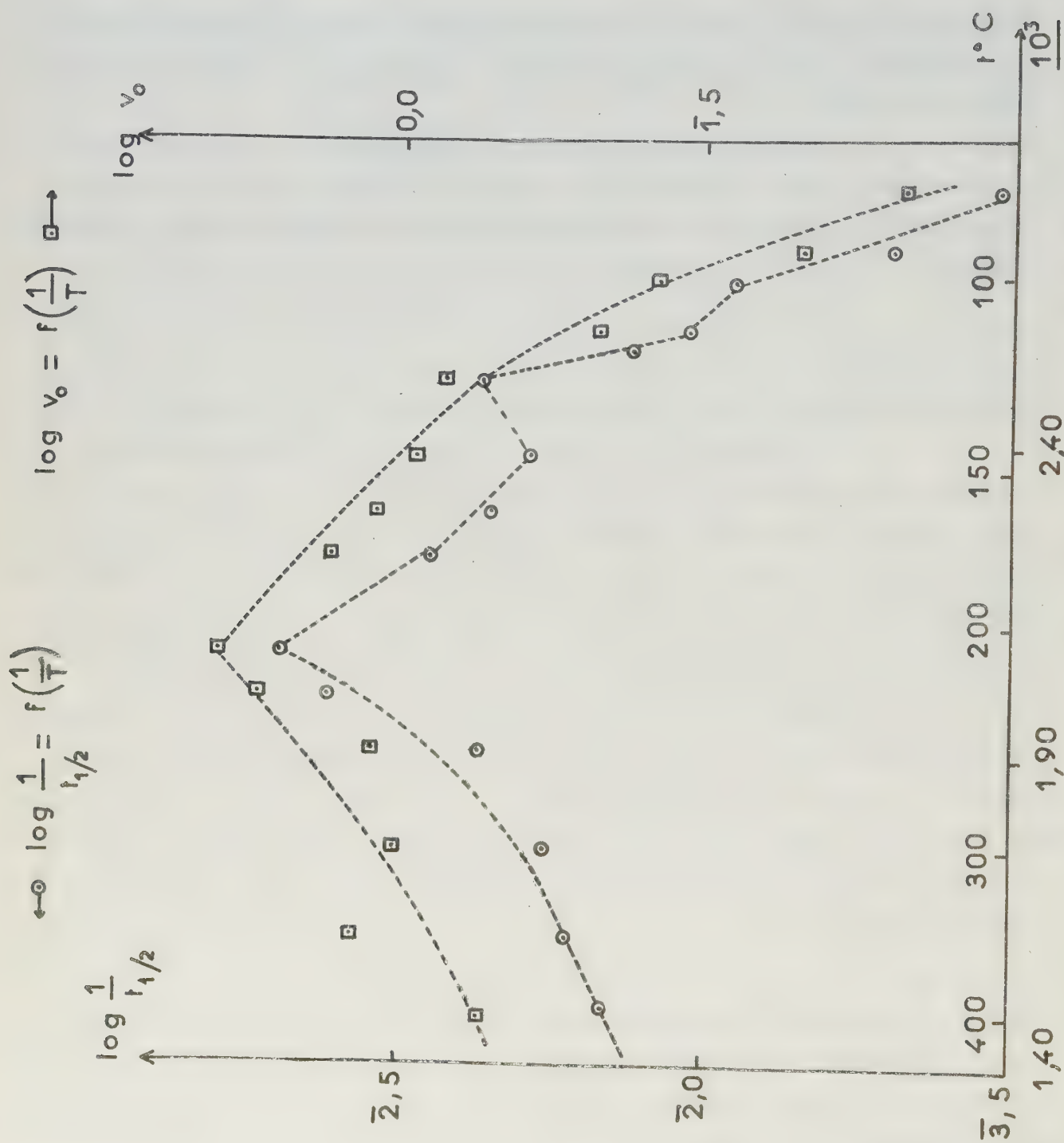


Figure 19 : Variations de l'activité catalytique en fonction de la température

de réaction, selon les équations (54) et (55).

l'existence, entre 125°C et 145°C, d'une discontinuité dont l'effet inhibiteur de C_2H_4 est certainement responsable.

E/ Conclusions - Variations de l'activité catalytique entre 80°C et 400°C.

L'activité catalytique de l'oxyde de zinc engendré par chauffage de l'hydroxyde sous pression réduite croît avec la température de ce traitement dans l'intervalle 250-500°C.

La régénération d'un catalyseur usé nécessite une oxydation suivie d'un chauffage sous pression réduite.

L'étude cinétique, effectuée entre 110 et 210°C, en présence d'un catalyseur préparé à 400°C sous vide, suggère que le processus réactionnel met en jeu l'éthylène adsorbé sur des sites S' et l'hydrogène atomique adsorbé sur des sites S .

Dans certaines conditions, l'éthylène provoque, au cours de la réaction, une décroissance de la surface active du catalyseur. L'intensité de cet effet inhibiteur varie avec la température de la réaction et la composition du mélange réactionnel.

A 112°C, la réaction est d'ordre 1 par rapport à H_2 , d'ordre zéro par rapport à C_2H_4 sous réserve que ce gaz ne soit pas en excès dans le mélange réactionnel. A 162°C, l'effet inhibiteur de C_2H_4 est sensible même si le mélange réactionnel est équimoléculaire. Les ordres partiels de réaction relatifs à une surface non inhibée sont approximativement de 0,3 pour H_2 et de 0,7 pour C_2H_4 . A 210°C, la réaction est d'ordre 1 par rapport à C_2H_4 , d'ordre zéro par rapport à l'hydrogène tant que l'oléfine n'est pas en excès. Au-dessus de 210°C interviennent des phénomènes de réduction de la surface catalytique par l'hydrogène.

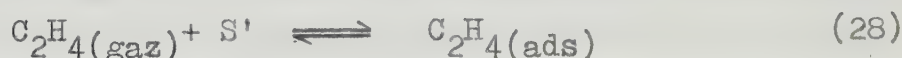
L'effet inhibiteur est imputé à la formation d'une espèce inactive adsorbée irréversiblement sur des sites S concurremment à l'hydrogène.



En outre, il est suggéré que l'espèce réactive engendrée par C_2H_4 est adsorbée sur un seul site superficiel (^{8a}) et présente la structure



Le mécanisme réactionnel proposé est le suivant :



Dans tout l'intervalle 110-210°C, l'étape déterminante de ce processus peut être représentée par l'équation (31). La loi cinétique obtenue en admettant que l'étape (30) est la plus lente pourrait également justifier les résultats expérimentaux concernant le domaine 140-210°C. Cependant, si l'éthylène actif adsorbé n'est lié qu'à un site superficiel, il doit être plus réactif qu'un radical éthyl adsorbé.

D'autre part, l'importance des variations de l'énergie apparente d'activation E_a entre 110 et 210°C (tableau 23, 6e colonne) n'implique pas nécessairement un changement de l'étape déterminante du processus réactionnel (⁸⁴). En effet, en première approximation (¹), les chaleurs d'adsorption Q_E et Q_H des réactifs interviennent dans l'expression de E_a sous forme d'incréments dont la grandeur dépend des taux de recouvrements de ces réactifs (^{84,85}).

$$E_a = E_v - \lambda_H Q_H - \lambda_E Q_E$$

Les coefficients λ_E et λ_H , qui traduisent cette dépendance, sont compris entre 0 et 1 tandis que E_v désigne l'énergie vraie d'activa-

tion. Or, les variations des ordres partiels des réactifs suggèrent que leurs taux de recouvrement varient de façon sensible dans tout le domaine de température envisagé.

Tableau 23

Domaine de Température	Ordres partiels de réaction		Taux de recouvrement		Energie apparente d'activation E_a en kcal/mole	Expressions de E_a en fonction des chaleurs d'adsorption des réactifs
	H_2	C_2H_4	θ_H	θ_E		
110-125°C	1	0	$\ll 1$	1	21 ± 2	$Ev - Q_H$
140-175°C	0,3	0,7	$0 < \theta_H < 1$	$0 < \theta_E < 1$	$4,5 \pm 1$	$Ev - \lambda_H Q_H - \lambda_E Q_E$
200-220°C	0	1	1	$\ll 1$	0	$Ev - Q_E$

D'après la littérature, Q_E vaudrait 25 kcal/mole à la température ordinaire (⁸⁶) et Q_H 6 à 8 kcal/mole à 100°C (^{40a}). Ces données ont été obtenues dans des domaines de température ne coïncidant pas avec ceux qui sont explorés dans ce travail et en présence d'oxydes de zinc préparés de manière différente. Cependant, si l'on ne considère que les ordres de grandeur de ces valeurs, la diminution et l'annulation de E_a peuvent s'expliquer par l'accroissement de l'incrément $\lambda_E Q_E$, c'est-à-dire, en fait par la désorption progressive de C_2H_4 dans l'intervalle 110-210°C.

Enfin, l'hétérogénéité de la surface catalytique vis-à-vis de H_2 doit être responsable de l'augmentation de θ_H dans l'intervalle précédent (cf. deuxième chapitre, section I, parag. B₃). Certains auteurs admettent que l'adsorption de H_2 met en jeu des sites Zn_1^+ à température modérée (130°C environ), des sites O^- aux températures supérieures. Mais, d'après ARGHIROPOULOS (^{8a}) les ions O^- sont les sites d'adsorption de C_2H_4 (désignés par S' dans l'équation (28)). Dans ces conditions, il devrait y avoir concurrence

d'adsorption entre les deux réactifs sur les ions O^{2-} à température élevée. Les résultats expérimentaux suggèrent plutôt qu'à $210^{\circ}C$ l'éthylène concurrence l'hydrogène sur les sites Zn_i^{+} sous forme d'une espèce inactive (équation (10)). Il semble donc que l'hydrogène s'adsorbe sur les sites Zn_i^{+} même à température élevée. Dans ces conditions l'énergie nécessaire à l'adsorption ne doit pas être répartie uniformément sur les sites Zn_i^{+} . La répartition de cette énergie pourrait être décrite, comme l'a suggéré KUBOKAWA (41b, 41c) par une fonction de distribution continue.

IV . OXYDE DE ZINC PREPARE A L'AIR A HAUTE TEMPERATURE (Procédé II)

A/- Influence des conditions de préparation sur l'activité catalytique.

La mise en oeuvre du procédé II comporte deux étapes:

- calcination de $Zn(OH)_2$ à $850^{\circ}C$
- traitement sous vide à $450^{\circ}C$ (activation)

Le poids de catalyseur utilisé est d'1 g. Les mélanges réactionnels employés au cours des expériences rapportées dans ce paragraphe sont stoechiométriques (pression totale initiale: 120 ~~tors~~ mm). La température de réaction est de $162^{\circ}C$ sauf mention spéciale.

1°) Nécessité d'un traitement activant sous vide.

TEICHNER et ses collaborateurs (7) (8a) ont montré que vers $150^{\circ}C$ seuls les oxydes de zinc non stoechiométriques sont actifs dans la réaction d'hydrogénation de l'éthylène, les complexes adsorbés mis en jeu étant probablement covalents.

Il a été montré, en outre, (réf. 8a et chapitre II, section II, paragraphe C de ce mémoire) que la chimisorption de H_2 et C_2H_4 sur ZnO stoechiométrique est du type ionique. Ce mode de

chimisorption impliquant une énergie d'activation élevée, les individualités adsorbées sont peu réactives à basse température.

Mais, si la température est suffisamment élevée, les complexes ioniques adsorbés doivent faire preuve d'une réactivité non négligeable. La vérification expérimentale de cette hypothèse est cependant malaisée. En effet, un oxyde de zinc, initialement stoechiométrique, peut, sous l'influence réductrice du mélange réactionnel, se départir de la stoechiométrie et engendrer des sites favorisant une adsorption covalente. L'activité éventuelle des complexes ioniques adsorbés est donc difficilement séparable de celle des espèces covalentes.

Afin de déterminer l'importance globale de ces activités, un oxyde de zinc obtenu par le procédé II a été chauffé à 400°C en atmosphère d'oxygène (160 torrs), un tel traitement rétablissant la stoechiométrie superficielle disparue lors de l'activation du solide. Celui-ci est alors rapidement évacué puis mis en présence d'un mélange réactionnel à 400°C. Au bout de 44 heures, le taux de réaction correspondant à la production de C_2H_6 atteint 14 % seulement et l'analyse du mélange final révèle la présence non seulement d'éthane, mais aussi de méthane en proportions non négligeables. L'absence d'un système sensible de détection de la vapeur d'eau ne permet pas de distinguer les deux types d'activité.

Cependant, ce résultat montre que l'oxyde de zinc stoechiométrique ne constitue pas, même à 400°C, un catalyseur intéressant pour la réaction d'hydrogénation de C_2H_4 .

2°) Incidence des conditions de la calcination.

Les durées de la calcination (12 heures) et du traitement sous vide (36 heures) étant fixées, ainsi que les vitesses de montée en température (180°C/heure pour la calcination et 2,5°C/mi-
nute pour le chauffage sous vide), l'activité catalytique semble augmenter quand l'échantillon utilisé est calciné sous une faible épaisseur. En effet, les temps de demi-réaction, pour des échantil-

lons provenant de lots de cuisson contenant 8 g et 2 g de $\text{Zn}(\text{OH})_2$, sont respectivement de 280 et 160 minutes.

Cependant, la vitesse de refroidissement après calcination n'a pas été standardisée et il est possible que ce paramètre intervienne également. Les deux facteurs invoqués (épaisseur de produit soumis à la calcination, vitesse de refroidissement) sont susceptibles d'agir à la fois sur la texture et sur la stoechiométrie du solide. Il a été vérifié toutefois, que la surface spécifique ($3,4 \text{ m}^2/\text{g}$ après calcination, $3,8 \text{ m}^2/\text{g}$ à l'issue du traitement thermique sous vide) ne dépend pas de ces deux facteurs.

Une étude systématique de l'influence de ces paramètres sortant du cadre de ce travail, ceux-ci sont, par la suite, fixés une fois pour toutes.

3°) Influence de la durée du traitement activant.

L'activité catalytique croît avec la durée du traitement activant. Le temps de demi-réaction diminue de 450 à 280 minutes quand la durée du chauffage sous vide croît de 16 à 36 heures.

L'influence de ce paramètre est donc plus accusée que dans le cas d'un catalyseur préparé directement sous vide à 400°C .

4°) Régénération par oxydation et chauffage sous vide.

Un protocole de régénération analogue à celui déjà décrit dans la section III de ce chapitre (paragraphe A 5) a été mis en oeuvre sur un catalyseur "usé" (durée d'activation sous pression réduite, avant la première réaction: 36 heures). Il consiste en un traitement à 450°C sous 5 torrs d'oxygène pendant 2 heures, suivi d'un chauffage à 450°C sous pression réduite pendant 16 heures. La réactivité du solide augmente après une régénération, puis se stabilise à l'issue des régénérations suivantes ($t_{1/2} = 200$ minutes). Ce résultat peut s'expliquer par une exaltation de la non stoechiométrie superficielle du solide au cours de la première régénération.

B/ Activité catalytique dans l'intervalle 162-350°C.

Le poids de catalyseur utilisé est d'1 g. Sa surface s'élève à 3,8 m² à l'issue du traitement sous pression réduite.

La mesure des ordres partiels de la réaction a été effectuée sommairement à 162°C.

1°) Cinétique de la réaction à 162°C.

A cette température, l'ordre global de réaction est égal à l'unité. Les résultats du tableau 24 et de la figure 20 montrent que l'hydrogène seul en est responsable. En effet, la vitesse initiale de réaction est proportionnelle à la pression partielle initiale d'hydrogène alors que les courbes représentatives de $\log \frac{p_H}{(p_H)_0} = f(t)$ sont des droites pratiquement confondues.

Tableau 24

Expérience n°	(p _H) ₀ torrs	(p _H) ₀ torrs	v ₀ torrs/minute
32	61,6	61,6	0,19
33	120,1	120,1	0,43
34	120,4	60,2	0,40

La loi de vitesse est donc de la forme : $v = k p_H$ (56)

2°) Influence de la température de réaction.

Les variations de l'ordre global en fonction de la température de la réaction (mesurées avec des mélanges stoechiométriques de pression initiale 120 torrs) sont consignées dans le tableau 25. Cet ordre reste constant et égal à 1 entre 162 et 350°C, avec une exception à 295°C. A cette température, la courbe $P = f(t)$ présente une pente constante pour les taux de réaction supérieurs à 40 %.

Les constantes de vitesses, déduites des pentes des

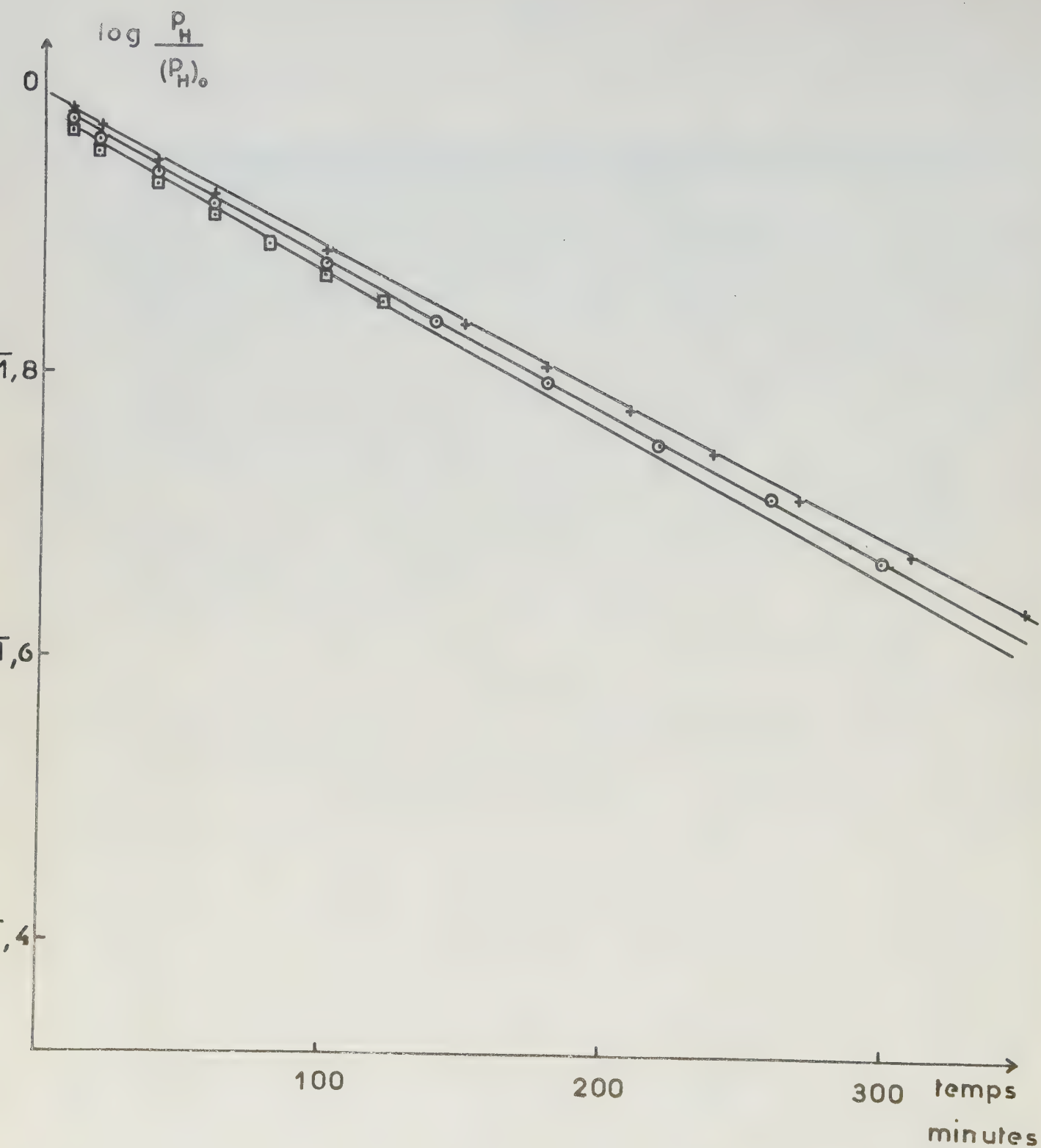


Figure 20

Oxyde de zinc préparé à haute température (ZnO II).- Transformées linéaires des courbes d'équation : $p_H = f(t)$ suivant la loi d'ordre I par rapport à H_2 .- Température de réaction : 162°C.

transformées linéaires des courbes $\pi = f(t)$ suivant la loi d'ordre 1 (fig.21, tableau 25) sont portées dans un diagramme d'ARRHENIUS (fig. 22).

Tableau 25

Expérience n°	Température de réaction °C	Ordre global	v_0 torrs/minute	Constante de vitesse en min^{-1}	Energie apparente d'activation en kcal/mole
32	162	1	0,19	$2.40.10^{-3}$	17
35	177	1	0,30	$4,85.10^{-3}$	
36	196	1	0,68	$1,02.10^{-2}$	
37	248	1	1,27	$1,5.10^{-2}$	
38	269	1	1,11	$1,4.10^{-2}$	4
39	295	variable	1,06		
40	325	1	1,36	$1,6.10^{-2}$	
41	350	1	1,33	$1,6.10^{-2}$	0

Entre 162 et 196°C, l'énergie apparente d'activation est voisine de 17 kcal/mole. Elle décroît ensuite brusquement jusqu'à 4 kcal/mole et s'annule au-dessus de 250°C.

En outre, une expérience réalisée à 325°C, en présence d'un mélange réactionnel contenant un gros excès d'hydrogène $[(p_H)_0 = 180 \text{ torrs}, (p_E)_0 = 60 \text{ torrs}]$, a donné les résultats suivants :

- la vitesse de réaction est constante pour les taux de réaction compris entre 10 et 70 %

- la vitesse initiale observée (1,46 torr/minute) est très proche de celle mesurée en présence d'un mélange stoechiométrique de même teneur en éthylène (expérience n°40, tableau 25).

Ces résultats suggèrent que l'ordre global unité est, à 325°C, imputable à l'éthylène, et que l'hydrogène crée de nouveaux

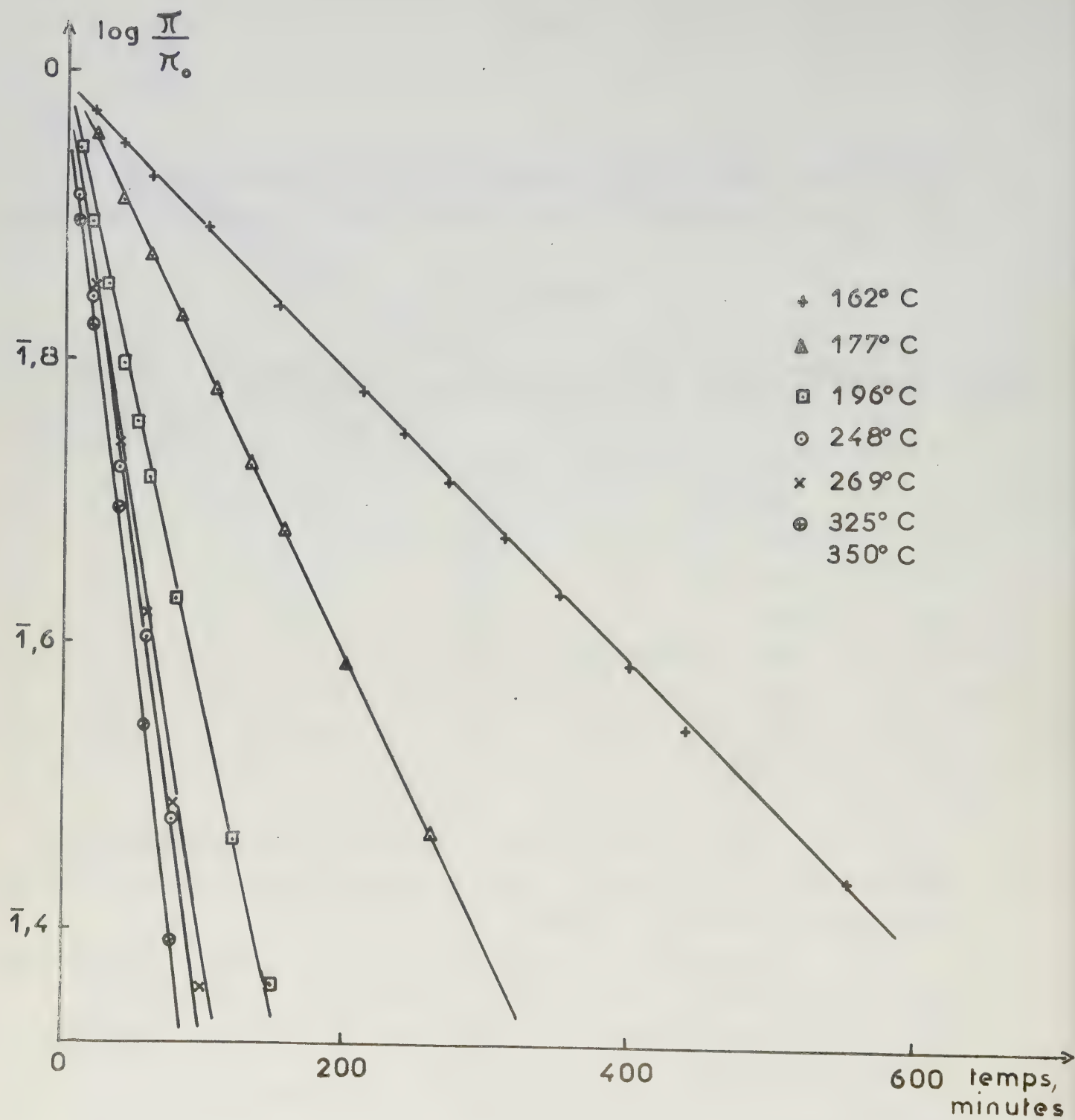


Figure 2I

Oxyde de zinc préparé à haute température (ZnO II).- Transformées linéaires des courbes d'équation : $\Pi = f(t)$ selon la loi d'ordre I

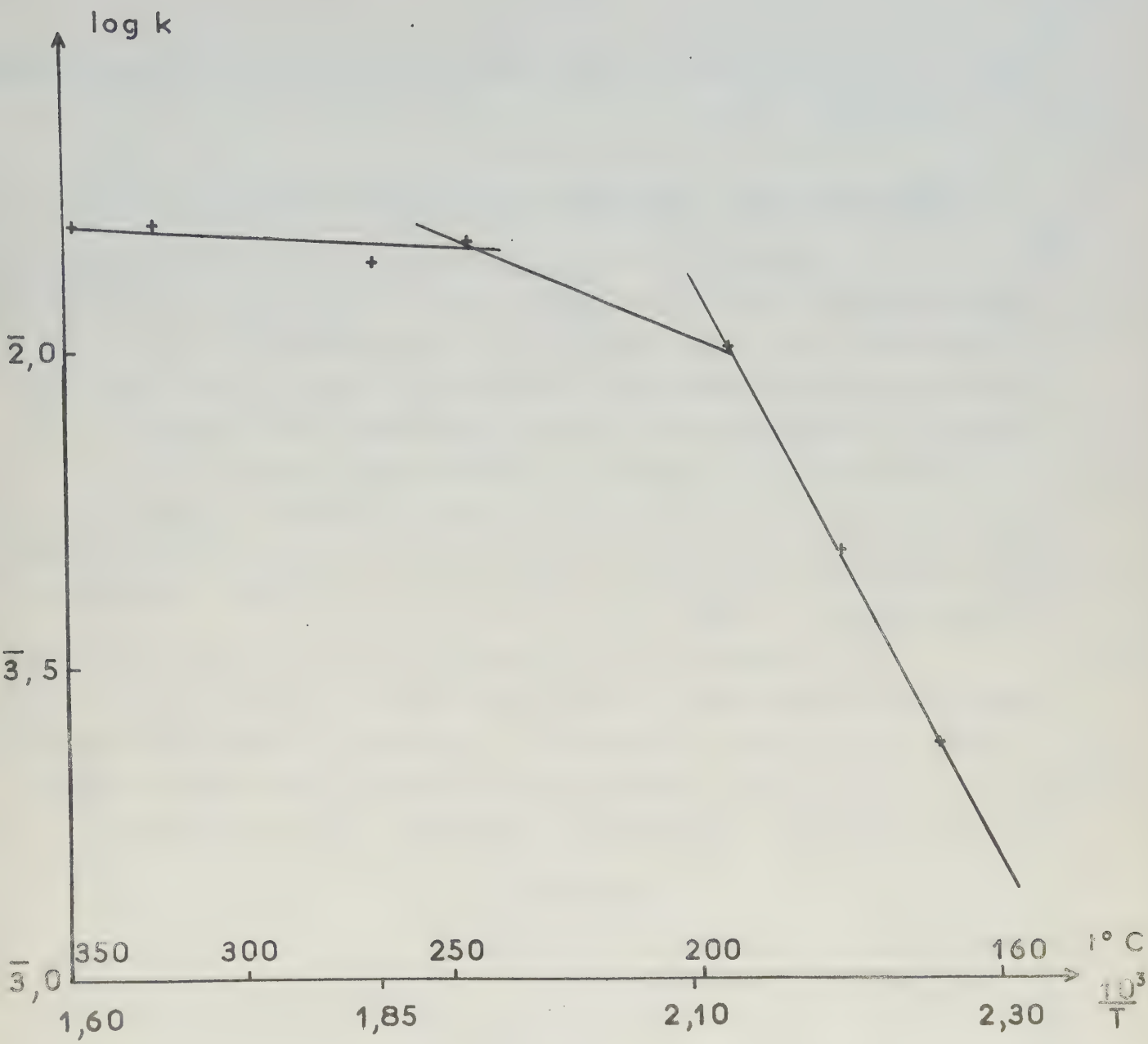


Figure 22

Diagramme d'ARRHENIUS de l'oxyde de zinc préparé à haute température (ZnO II).

sites en cours de réaction, par réduction de la surface (cf. section III, paragraphe D 2).

C/ Comparaison des activités catalytiques des oxydes I et II

La figure 23 représente les diagrammes d'ARRHENIUS des oxydes préparés selon les procédés I et II. Les constantes de vitesse (relatives à la loi d'ordre 1) sont rapportées à l'unité de surface BET. Ces diagrammes ont la même allure, mais il est clair que l'oxyde II est moins actif à basse température que l'oxyde I . Le décalage entre les courbes d'ARRHENIUS est de 40 à 50°C.

Les résultats obtenus par AIGUEPERSE ⁽⁷⁾ avec un oxyde préparé à partir de l'hydroxyde à 250°C sous vide sont également portés sur ce graphique. L'activité de ce dernier catalyseur est sensiblement la même que celle de l'oxyde II.

Il semble alors intéressant de rechercher si le décalage observé n'est pas lié à une différence de concentration électronique des solides. Le tableau 26 rassemble les résultats des mesures de conductivité électrique, les échantillons étant préparés dans des conditions identiques à celles de l'étude cinétique.

Tableau 26

Catalyseur	Conductivité à 150°C sous vide en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	Energie d'activation de conductivité entre 150 et 250°C, en kcal/mole
ZnO I	$3,0 \cdot 10^{-2}$	1,2
ZnO (AIGUEPERSE)	$1,6 \cdot 10^{-2}$	1,51
ZnO II	$1,3 \cdot 10^{-2}$	1,75

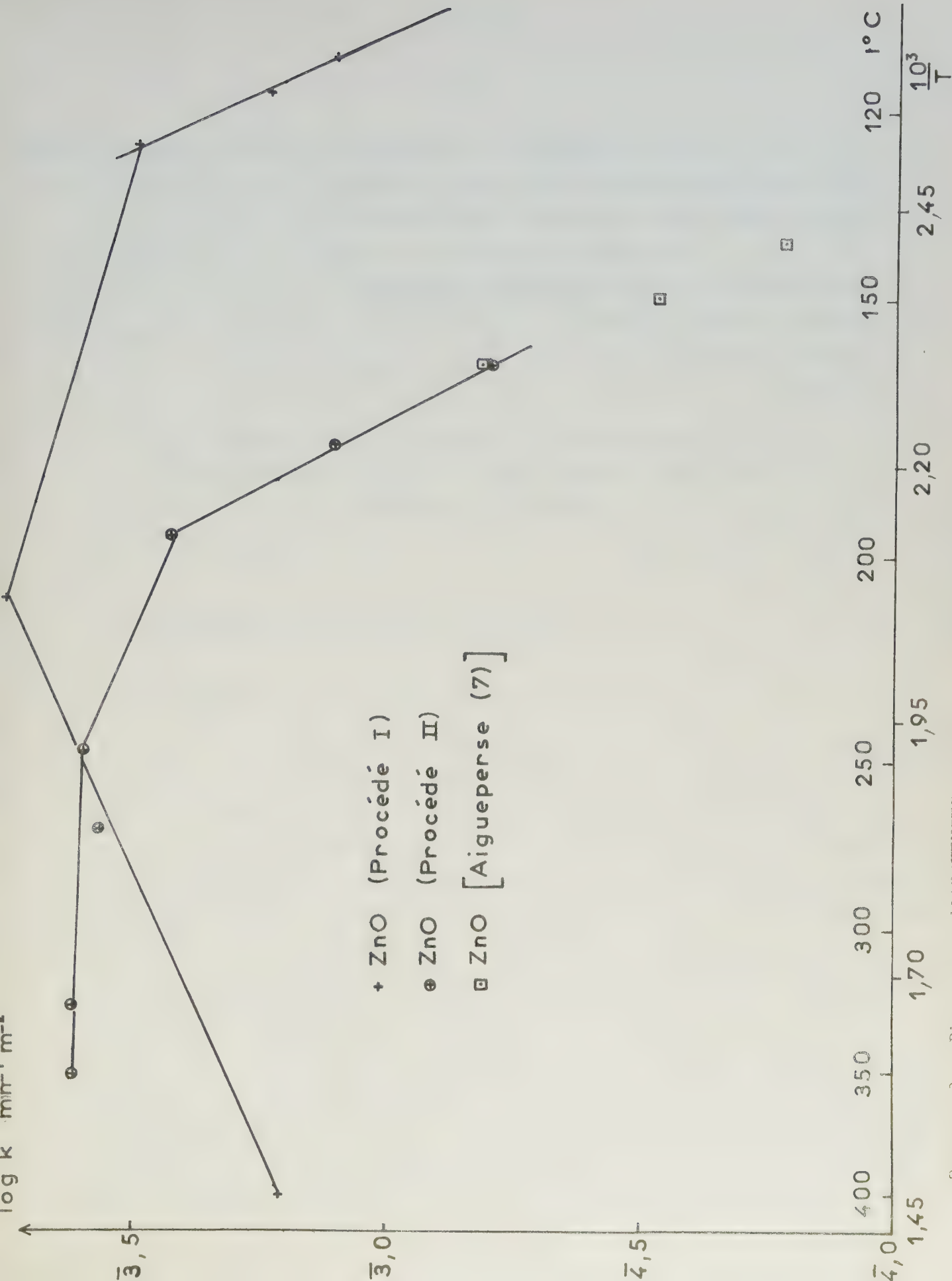


Figure 23 : Diagrammes d'ARRHENIUS d'oxydes de zinc de diverses provenances.

Les différences de concentration électronique séparant ZnO I des autres échantillons sont beaucoup plus faibles que les écarts concernant l'activité catalytique de ces solides.

Il importe maintenant de comparer les activités de catalyseurs dont les propriétés électriques soient plus différenciées. L'emploi d'oxydes de zinc dopés doit permettre cette comparaison et doit indiquer si l'étape lente du mécanisme réactionnel met en jeu un transfert électronique (4ème chapitre) .

QUATRIEME CHAPITRE

ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION D'HYDROGENATION DE C_2H_4 EN PRESENCE D'OXYDES DE ZINC CONTENANT DES IONS LITHIUM OU GALLIUM

I - GENERALITES CONCERNANT LE DOPAGE

A/ Le dopage des oxydes semi-conducteurs

L'étude des corrélations entre la structure électronique et l'activité catalytique des oxydes semi-conducteurs a été jusqu'à présent envisagée sous deux angles différents ⁽⁵⁾.

Certains auteurs entendent par corrélation celle qui peut exister entre deux grandeurs typiques d'un catalyseur, caractérisant, l'une la structure électronique, l'autre l'activité catalytique vis à vis d'une réaction donnée.

L'examen des variations de la structure électronique au cours d'une réaction constitue également un moyen de déceler l'existence d'une telle corrélation.

Les travaux présentés dans ce chapitre concernent la recherche de corrélations du premier type. La grandeur électrique choisie est la conductivité. Rappelons que, dans le cas des poudres, il s'agit de la conductivité superficielle, à condition toutefois que le rapport surface/volume soit suffisamment élevé. En ce qui

concerne ZnO, MORRISON (⁴³) avance pour ce rapport la valeur minimale de 10^3 cm^{-1} , ce qui correspond à une surface spécifique minimale de $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$.

La mesure exclusive de la conductivité électrique d'un oxyde semi-conducteur n'autorise pas la détermination de la position du niveau de FERMI superficiel, caractéristique électrique la plus intéressante en catalyse de contact. Elle permet néanmoins, moyennant certaines hypothèses, d'en suivre les variations. En effet, si la mobilité des porteurs de charge varie peu avec la température, ce qui est généralement admis pour ZnO dans le domaine de température étudié ici (⁴⁴), l'énergie d'activation de conductivité, E_c , est proportionnelle à ξ_s , différence d'énergie entre le niveau de FERMI superficiel et le niveau inférieur de la bande de conductivité (^{8a}).

Plusieurs méthodes permettent de modifier la valeur de ξ_s , c'est-à-dire la position du niveau de FERMI superficiel:

- chimisorption d'un gaz donneur ou accepteur d'électrons,
- altération de la stoechiométrie de l'oxyde, au moins superficiellement, par chauffage en atmosphère réductrice ou oxydante,
- incorporation dans son réseau, à une faible concentration, d'un ion (en général un cation) étranger de valence différente (⁸⁸), c'est-à-dire d'un "modificateur" (⁵) ou "dope".

Nous avons choisi la troisième méthode (couramment dénommée "dopage" en raison de sa plus grande souplesse, et en utilisant des hétérocations. Cependant, sa mise en oeuvre pose de nombreux problèmes qui vont être évoqués maintenant.

L'introduction de l'hétérocation dans le réseau de l'oxyde est, en général, effectuée en deux temps.

En premier lieu, l'oxyde pur (ou sa substance-mère) est mélangé intimement au composé engendrant l'hétérocation. La coprécipitation étant souvent difficile ou impossible à réaliser, l'oxyde pur (ou sa substance-mère) est en général simplement imprégné d'une solution aqueuse du modificateur.

Le mélange obtenu est ensuite soumis à un traitement thermique. De nombreux auteurs préconisent un chauffage à une température élevée (⁸⁹) proche de la température de TAMMAN (⁹) de l'oxyde, afin d'assurer la formation d'une solution solide homogène. Ce procédé a cependant l'inconvénient de provoquer un frittage considérable. Or, aux températures modérées de réaction, la catalyse hétérogène ne fait intervenir que les propriétés superficielles(¹⁰). Il doit donc être suffisant de réaliser une solution solide superficielle. Selon WELCH (⁹⁰) notamment, les réactions superficielles solide-solide sont possibles dès 250°C environ. Par suite, l'emploi de températures très inférieures à la température de TAMMAN peut être envisagé (⁷). Dans ce cas, la texture du solide est beaucoup moins altérée, mais l'élaboration de la solution solide superficielle risque d'être incomplète.

Par ailleurs, l'incorporation d'un hétérocaton en solution solide à de faibles teneurs n'entraîne en général que d'imperceptibles variations des paramètres de la maille cristalline originale. Cependant, l'éventualité de la formation d'une nouvelle phase (composé défini caractérisé par une nouvelle maille) ne doit pas être négligée, surtout aux températures élevées.

En bref, selon la température du traitement et probablement suivant la concentration en modificateur, le système oxyde pur - modificateur peut évoluer dans plusieurs directions :

- les deux composés ne réagissent pas l'un sur l'autre et le solide reste à l'état de mélange,
- le système donne naissance à une solution solide, superficielle ou massique, soit de substitution, soit d'insertion,
- le système engendre un composé défini (spinel par exemple).

Il convient alors de définir un critère physico-chimique de dopage, c'est-à-dire un moyen de vérifier que l'hétérocaton a été effectivement incorporé dans le réseau de l'oxyde initial, en solution solide de substitution ou d'insertion, sinon dans la masse du cristal, du moins à sa surface.

La présence, dans la masse de l'oxyde, d'un composé défini peut être décelée par l'analyse radiocristallographique si la proportion de modificateur n'est pas trop faible et dans la mesure où le système est bien cristallisé.

Si ce composé ne s'est formé qu'en surface, la diffraction électronique peut le mettre en évidence mais, là encore, l'intérêt de la technique est limité en raison des faibles teneurs en hétérocations généralement utilisées.

L'analyse chimique du solide permet parfois de savoir si l'hétérocation a été ou non incorporé dans le réseau et dans quelles proportions cette réaction s'est produite. Les travaux de BIELANSKI et coll. ⁽⁹¹⁾ concernant l'oxyde de nickel dopé au lithium sont particulièrement intéressants. Ces auteurs ont montré que le rapport quantité de lithium introduit dans le réseau augmente quantité de lithium initiale avec la température de calcination d'une part, la quantité de lithium initiale d'autre part.

Les mesures de conductivité électrique permettent de vérifier si la structure électronique de l'oxyde a été effectivement modifiée, mais les renseignements obtenus concernent des variations globales. L'accès au mécanisme de la modification exige la mise en œuvre d'autres techniques. Malheureusement, un grand nombre de celles-ci ne sont applicables qu'aux monocristaux ou aux matériaux très frittés et les extrapolations aux poudres des résultats ainsi obtenus sont assez discutables.

Enfin, il faut souligner que la formation de solutions solides est susceptible d'entraîner les variations d'autres propriétés importantes en catalyse, telles que la texture du solide (citons à ce sujet le récent travail de PONSOLLE ⁽⁹²⁾ sur le système $\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$), ou sa teneur en impuretés indésirables telles que l'eau ou l'anion provenant de la substance mère de l'hétérocation. En effet, certains sels ou hydroxydes se décomposent difficilement en dessous de 400°C et les risques d'une modification chimique de la surface,

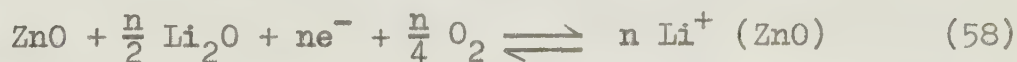
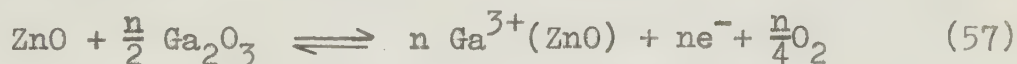
superposée à une modification d'ordre électrique, ne sont pas négligeables. Ceux-ci peuvent être minimisés en choisissant convenablement la nature de la substance mère du modificateur. Quant aux variations d'ordre textural, elles sont perceptibles à l'aide de mesures de surface spécifique.

B/ Cas de l'oxyde de zinc.

Il est généralement admis ⁽⁸²⁾ que la non stoechiométrie de l'oxyde de zinc est due à l'existence en position interstitielle d'atomes de zinc en excès plus ou moins ionisés. La présence de tels défauts a été mise en évidence récemment par des mesures radiocristallographiques ⁽⁸³⁾ mais la coexistence de lacunes anioniques ne semble pas interdite.

Le dopage de l'oxyde de zinc doit être réalisé avec des hétérocations de rayon ionique voisin de celui de Zn^{++} (0,74 Å). Les ions Li^+ (0,60 Å) et Ga^{3+} (0,62 Å) ont été utilisés au cours de ce travail.

Les dimensions de ces ions ne permettent pas d'exclure l'éventualité de la formation de solutions solides interstitielles. Cependant, la plupart des auteurs ayant employé ces modificateurs, n'envisagent que des processus de substitution et avancent les mécanismes de dopage suivants ^(82,93) :



$\text{Ga}^{3+}(\text{ZnO})$ et $\text{Li}^+(\text{ZnO})$ représentant des hétérocations situés en position nodale dans le réseau de l'oxyde de zinc.

Ces mécanismes traduisent une extension du réseau de ZnO et impliquent une variation de la concentration en électrons libres du solide. Mais l'oxyde de zinc non stoechiométrique contient des atomes de zinc interstitiels plus ou moins ionisés et des élec-

trons libres dont les proportions sont régies par l'équilibre :



avec $[\text{Zni}] \gg [\text{Zni}^+]$

L'introduction de Ga^{3+} entraînant un accroissement du nombre d'électrons libres, l'équilibre (52) est déplacé vers la gauche et la concentration en Zni^+ doit diminuer. L'incorporation de Li^+ a l'effet inverse.

JABROVA ⁽⁹⁴⁾ a montré par des mesures du pouvoir émetteur que la présence de Li^+ provoquait une augmentation du nombre de défauts de structure dans ZnO , l'introduction de Ga^{3+} ayant un effet opposé. Elle identifie ces défauts aux ions Zni^+ , accepteurs d'électrons.

Cependant, plusieurs auteurs, dont LANDER ⁽⁹⁵⁾, ont admis que l'incorporation de Li^+ pouvait créer des niveaux donneurs d'électrons. Se basant sur ses propres mesures du travail d'extraction et sur une étude de KEIER ⁽⁹⁶⁾, ROGINSKII ⁽⁹⁷⁾ suppose que le dopage par Li^+ peut entraîner des modifications volumiques de sens contraire à celui des modifications superficielles. L'ion Li^+ créerait des niveaux donneurs à la surface des cristaux de ZnO , des niveaux accepteurs à l'intérieur du réseau. Ces niveaux donneurs peuvent apparaître si Li^+ se place en position interstitielle ^(5,98), la création de niveaux accepteurs correspondant à une substitution en position nodale. Mais ce dernier type de substitution pourrait selon GORGORAKI ⁽⁹⁹⁾ conduire également à la formation de lacunes anioniques c'est-à-dire de niveaux donneurs.

Il convient alors de définir la notion d'efficacité du dopage du point de vue électrique. Elle peut être représentée par la variation du nombre d'électrons libres Δn provoquée par la présence d'une quantité déterminée ΔZ d'hétérocatation, soit $\Delta n / \Delta Z$.

S'il est admis que la présence de l'hétérocatation ne modifie pas la mobilité des électrons ⁽⁴⁴⁾, ce rapport peut être identifié à $\Delta \sigma / \Delta Z$, $\Delta \sigma$ étant la variation de conductivité élec-

trique mesurée. Cependant, pour des poudres de textures très différentes, la comparaison des valeurs de σ est assez discutable. Il est plus correct de confronter les valeurs des énergies d'activation de conductivité.

En résumé, l'efficacité du dopage de ZnO du point de vue électrique dépend de plusieurs facteurs distincts :

- la quantité d'hétérocatation effectivement dissoute dans le réseau de l'oxyde,
- la nature de la solution solide (interstitielle ou nodale),
- la nature des défauts engendrés (lacunes anioniques ou cations en excès situés en position interstitielle).

II - Préparation - Etude texturale et structurale des oxydes dopés.

A/ Préparation.

Deux méthodes de dopage ont été mises en oeuvre. L'une fait appel à un traitement thermique modéré, l'autre met en jeu une température voisine de la température de TAMMAN de ZnO (900°C).

Après imprégnation de l'hydroxyde de zinc par des solutions de lithine ou d'hydroxyde de gallium dans l'eau ou l'ammoniaque respectivement, (cf. premier chapitre, section I, parag. C2) les produits séchés sous vide à la température ambiante, sont, soit traités directement à 400°C sous vide pendant 12 heures (Procédé I), soit calcinés à 850°C sous air puis chauffés sous pression réduite à 450°C pendant 36 heures (Procédé II). La dénomination des échantillons sera désormais la suivante : ZnO (M) I et ZnO (M) II, M représentant l'hétérocatation, le chiffre romain indiquant le procédé utilisé.

B/ Analyse chimique

1/ Teneur en hétérocations

Etant donné la forte tendance de la lithine à la carbonatation, une erreur peut être commise sur l'évaluation de la quantité de lithium utilisée pour l'imprégnation. De plus, il a été observé que l'oxyde de lithium attaque le platine à 850°C sous air. L'emploi d'un creuset en aluminite ne pallie guère cette difficulté car une quantité importante de Li_2O disparaît au-dessus de 600°C. Il semble que l'oxyde de lithium soit absorbé par le creuset, mais l'éventualité d'une évaporation de ce composé (⁸⁹ (¹⁰⁰ n'est pas à exclure. La quantité de lithium présente finalement dans les oxydes I et II a donc été déterminée par spectrophotométrie de flamme.

Par contre, en raison de l'inertie chimique de l'hydroxyde de gallium vis à vis des agents atmosphériques et de la stabilité de Ga_2O_3 au cours des traitements thermiques, il est raisonnable d'admettre que la concentration finale en Ga^{3+} est égale à sa concentration initiale. Celle-ci a été fixée à 3,01 Ga^{3+} pour 100 Zn^{++} .

2/ Teneur en impuretés indésirables

A 400° C sous vide, la lithine et l'hydroxyde de gallium sont complètement dissociés en leurs oxydes respectifs, comme l'ont montré des expériences de thermogravimétrie. Cependant, le carbonate de lithium n'est pas complètement décomposé. Il est donc possible qu'une faible proportion de lithium se trouve à l'état de Li_2CO_3 sur l'échantillon $\text{ZnO}(\text{Li})\text{I}$. Par contre la concentration en impuretés indésirables sur les catalyseurs II peut être considérée comme nulle.

C/ Structure et propriétés électriques

Les diagrammes de diffraction X ont été enregistrés

sur des échantillons remis à l'air après refroidissement rapide à 25°C, à l'issue des traitements précédents.

Les mesures de conductivité ont été effectuées sous pression réduite (10^{-6} torr).

1/ Oxydes de zinc contenant Li^+

Les diagrammes de diffraction X de $\text{ZnO}(\text{Li})\text{I}$, $\text{ZnO}(\text{Li})\text{IIa}$, $\text{ZnO}(\text{Li})\text{IIb}$, contenant respectivement 3,24, 4,57 et 0,39 $\text{Li}^+/\text{100 Zn}^{++}$ sont identiques à ceux de ZnO pur. Cette absence de variations des paramètres du réseau cristallin est d'ailleurs signalée par plusieurs auteurs (96,97,101) même pour des teneurs atteignant 8 $\text{Li}^+/\text{100 Zn}^{++}$. A l'aide de la microscopie électronique, GRÜBER (102) a récemment décelé, à la surface d'oxydes de zinc dopés au lithium à 820°C, la présence d'une couche cristalline s'évaporant par chauffage sous le faisceau électronique et qu'il identifie à Li_2O .

Il est donc difficile de préciser quelle quantité de Li^+ passe effectivement en solution solide au cours des traitements thermiques. D'après JABROVA (96), la solubilité de Li_2O ne dépasserait pas 0,5 $\text{Li}^+/\text{100 Zn}^{++}$.

Cependant les mesures de conductivité électrique (tableaux 27A et 27B) montrent que la concentration électronique des deux types d'échantillons a été effectivement modifiée. La conductivité de $\text{ZnO}(\text{Li})\text{I}$ est très inférieure à celle de ZnO I , et son énergie d'activation de conductivité est nettement supérieure. La conductivité des échantillons IIa et IIb est également plus faible que celle de ZnO II et cette différence s'accroît quand la teneur en lithium augmente. Cependant, la mesure de l'énergie d'activation de conductivité n'est pas possible dans ce cas. En effet, pour les échantillons $\text{ZnO}(\text{Li})\text{II}$, la fonction $\log \sigma = f(1/T)$ n'est pas linéaire dans l'intervalle 100°C-450°C. En outre, dans le cas de ZnO II , la courbe représentative de cette fonction se compose de deux droites de pentes distinctes. Celles-ci correspondent à des énergies d'activation de 0,052 eV (450-270°C) et 0,076 eV (270-150°C).

Dans le cas de ZnO (Li) IIa, l'intervention de phénomènes massiques n'est pas à exclure en raison de la très faible surface spécifique de cet échantillon. La non linéarité des fonctions $\log = f(1/T)$ a d'ailleurs déjà été observée par plusieurs auteurs, dont ARGHIROPOULOS (^{8a}), pour des échantillons de ZnO frittés.

Il faut remarquer d'autre part que l'efficacité du dopage $\Delta\sigma/\Delta z$ (paramètre défini plus haut) est beaucoup plus grande dans le cas du procédé II. Il est probable qu'à l'issue de la mise en oeuvre du procédé I, une importante proportion de Li_2O n'est pas dissoute dans le réseau.

2/ Oxydes de zinc contenant Ga^{3+}

L'analyse radiocristallographique montre que ZnO(Ga) I contient de l'oxyde de gallium (forme hexagonale, α) et ZnO(Ga) II du gallate de zinc $ZnGa_2O_4$ (fig. 24). Les raies caractéristiques de ce dernier composé (103, 104), (qui cristallise dans le système cubique) sont observées sur les diagrammes enregistrés aussi bien à l'issue de la calcination à 850°C qu'après le traitement sous vide à 450°C. D'autre part, les résultats suivants ont été obtenus à partir d'un mélange équimoléculaire des hydroxydes : $Zn(OH)_2 + (GaOOH)_2, H_2O$. L'application du procédé II engendre un gallate de zinc ne contenant que de faibles proportions de ZnO (fig. 24) et dépourvu de Ga_2O_3 . L'application du procédé I conduit à un mélange de ZnO et $Ga_2O_3 \alpha$. A l'issue d'une calcination à 600°C sous air pendant 12 heures, le diagramme de poudre indique encore la présence exclusive de ZnO et de $Ga_2O_3 \alpha$. Enfin un traitement à 850°C à l'air de $(GaOOH)_2, H_2O$ n'engendre que la phase $Ga_2O_3 \beta$. Il est donc établi que le gallate de zinc ne se forme en proportions notables qu'au-dessus de 600°C. Des expériences complémentaires seraient nécessaires pour préciser si la formation de ce composé met en jeu la forme α ou la forme β de Ga_2O_3 .

Bien que les températures d'élaboration de leurs catalyseurs soient en général supérieures à 800°C, la plupart des auteurs

Tableau 27 A

Oxydes de zinc préparés suivant le Procédé I

Echan- tillon	Teneur en Modificateur		Surface spéci- fique m^2/g	Conductivité électrique sous vide en $\Omega^{-1}.cm^{-1}$		Energie d'acti- vation de conducti- vité mesurée en- tre 150 et 400°C	
	g.d'oxyde étranger pour 100 g ZnO	nb.d'hétéro- cations pour 100 Zn ⁺⁺		à 400°C	à 150°C	eV	kcal/mole
ZnO(Li)	0,60	3,24	8,6	$3,4.10^{-3}$	$3,0.10^{-4}$	0,26	6,0
ZnO	-	-	12,5	$5,1.10^{-2}$	$3,0.10^{-2}$	0,052	1,2
ZnO(Ga)	3,49	3,01	13,7	$5,5.10^{-2}$	$3,5.10^{-2}$	0,040	0,92

Tableau 27 B

Oxydes de zinc préparés suivant le Procédé II

Echan- tillon	Teneur en Modificateur		Surface spéci- fique m^2/g	Conductivité électrique sous vide en $\Omega^{-1}.cm^{-1}$		Energie d'acti- vation de conducti- vité exprimée en eV
	g.d'oxyde étranger pour 100 g ZnO	nb.d'hétéro- cations pour 100 Zn ⁺⁺		à 450°C	à 150°C	
ZnO(Li)a	0,85	4,57	0,15	5.10^{-6}	$< 10^{-9}$	indéterminée
ZnO(Li)b	0,072	0,39	1,20	5.10^{-3}	$1,5.10^{-3}$	indéterminée
ZnO	-	-	3,8	$2,5.10^{-2}$	$1,3.10^{-2}$	0,052(450-270°C) 0,076(270-150°C)
ZnO(Ga)	3,49	3,01	2,7	$8,9.10^{-2}$	$8,8.10^{-2}$	≈ 0

ntensité

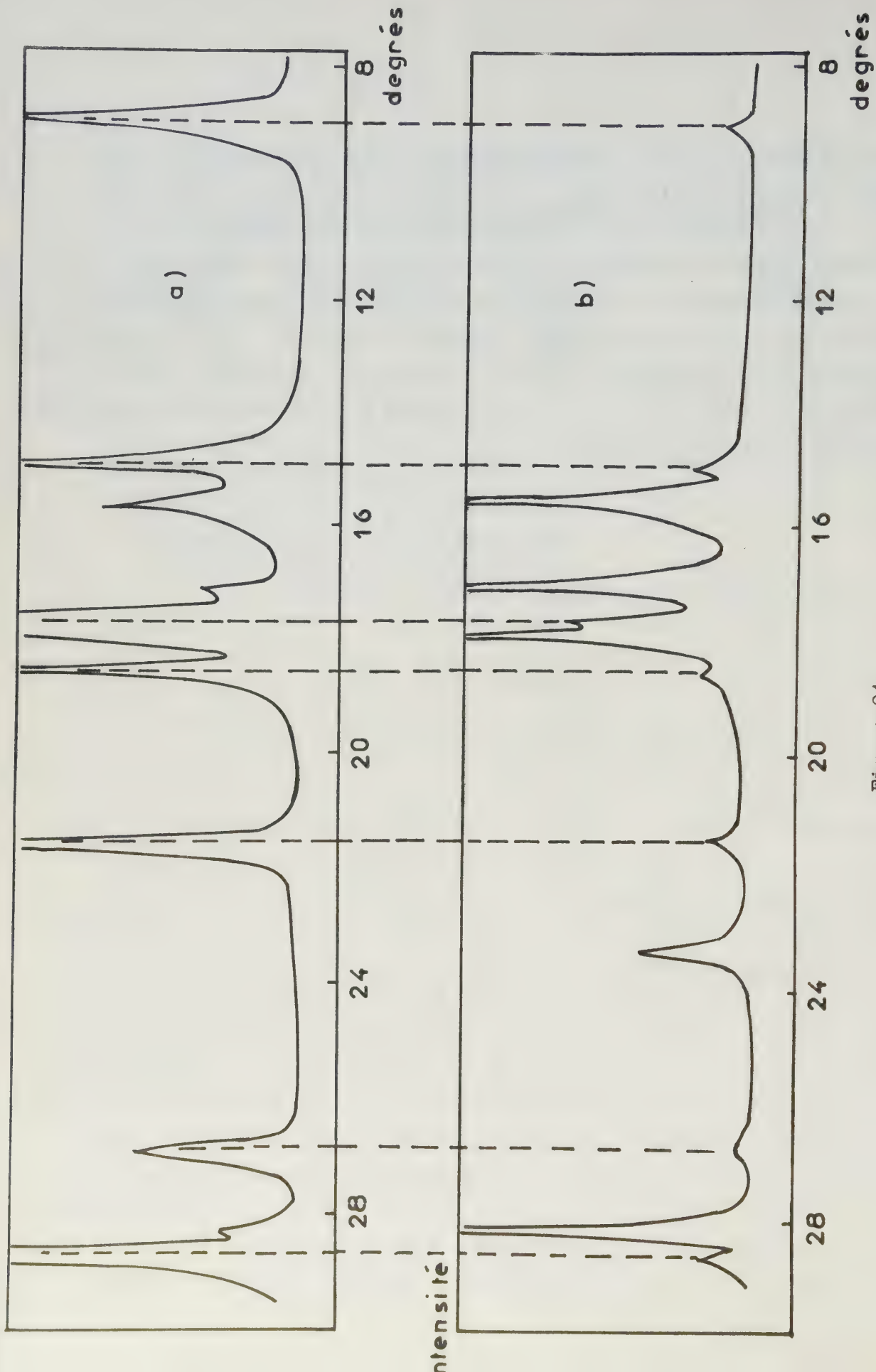


Figure 24

Diagrammes de diffraction X. - Anticathode Cu.-

a) ZnGa_2O_4 contenant de faibles proportions de ZnO .

b) ZnO II (Ga) .

utilisant des oxydes de zinc dopés au gallium ne signalent pas la présence de gallate de zinc (références (93,94,99,105,106) notamment). Cependant GRÜBER (¹⁰²), préparant ses échantillons à 820°C, a observé que l'attaque nitrique donnait un résidu insoluble qu'il identifie à ZnGa_2O_4 à l'aide de la fluorescence X. Mais cet auteur conclut cependant à la présence de Ga_2O_3 en se basant sur l'identité des diagrammes de poudre des échantillons suivants :

- mélange mécanique de ZnO et Ga_2O_3 .
- produit résultant du chauffage à 800°C à l'air du mélange $\text{ZnO} + \text{Ga}_2\text{O}_3$.

Cet argument ne saurait être retenu pour la raison suivante: la comparaison effectuée ne concerne qu'une région très limitée du spectre (14 à 15,5 degrés) et ne met en cause qu'une seule raie, assez large d'ailleurs (15.0-15,15 degrés, anticathode Cu). Or, d'après nos observations (fig. 24) et conformément aux données de la littérature, $\text{Ga}_2\text{O}_3\beta$ et ZnGa_2O_4 présentent des raies au voisinage de la précédente :

- 15,05 et 15,15 degrés pour $\text{Ga}_2\text{O}_3\beta$
 - 15,05 degrés pour ZnGa_2O_4
- (anticathode en cuivre).

Les résultats précédents nous ont conduit à examiner le comportement électrique de $\text{Ga}_2\text{O}_3\alpha$, $\text{Ga}_2\text{O}_3\beta$ et ZnGa_2O_4 . Le tableau 28 rassemble quelques données concernant la conductivité électrique, les conditions expérimentales étant les mêmes que précédemment (tableaux 27 A et 27 B)

A l'issue des traitements thermiques indiqués, $\text{Ga}_2\text{O}_3\alpha$, $\text{Ga}_2\text{O}_3\beta$ et ZnGa_2O_4 accusent une semi-conductivité du type n. Leur conductivité électrique est très inférieure, leur énergie d'activation de conductivité très supérieure aux valeurs mesurées pour ZnO I et ZnO II. Or $\text{ZnO}(\text{Ga})$ I et $\text{ZnO}(\text{Ga})$ II sont plus riches en électrons que les oxydes purs correspondants, c'est-à-dire que $\Delta n / \Delta Z$ est > 0 .

Tableau 28

Produit	Procédé de préparation	conductivité mesurée sous vide		Energie d'activation de conductivité		Type de semi conductivité
		Température °C	$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	ev	kcal/mole	
$\text{Ga}_2\text{O}_3 \alpha$	I	400	$4,2 \cdot 10^{-3}$	1,25	28,6	n
$\text{Ga}_2\text{O}_3 \beta$	II	450	$1,8 \cdot 10^{-7}$	1,15	26,4	n
ZnGa_2O_4	II	450	$2,3 \cdot 10^{-6}$	0,90	20,6	n

Il est donc possible de conclure que des solutions solides de Ga^{3+} se sont effectivement formées à la surface des oxydes de zinc contenant cet hétérocation et que la contribution de ces solutions aux propriétés électriques superficielles est prépondérante. D'autre part, l'efficacité du dopage est plus grande dans le procédé II que dans le procédé I (tableaux 27 A et 27 B). Ce résultat peut être attribué à deux phénomènes :

- la quantité de Ga^{3+} effectivement présente en solution solide est plus élevée pour $\text{ZnO}(\text{Ga})$ II.
- le mécanisme d'incorporation de l'hétérocation n'est pas le même dans les deux cas.

3/ Mécanismes d'incorporation des hétérocations.

Le mécanisme de dopage décrit par les équations (57) (58) et (52) (paragraphe B) ne permet pas de justifier tous les résultats expérimentaux.

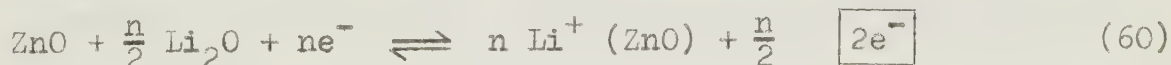
D'une part, la réaction (57) devrait être facilitée par l'emploi de faibles pressions d'oxygène. Or, il n'en est rien. A l'issue de leur préparation sous vide ZnO I et $\text{ZnO}(\text{Ga})$ I accusent des énergies d'activation de conductivité (mesurées sous vide) peu

différentes, comme l'indiquent les résultats du tableau 27, en accord avec ceux d'ARGHIROPOULOS (^{8a}). L'hypothèse suivante pourrait rendre compte de ces données expérimentales. Selon certains auteurs (⁴⁴) (¹⁰⁷), l'oxyde de zinc contiendrait un certain nombre de vacances anioniques $\square$. D'après l'équation (57), il est nécessaire d'éliminer de l'oxygène pour que le solide soit effectivement enrichi en électrons. Or, une partie de cet oxygène peut être retenu par le réseau, même à 400°C sous vide, par exemple en remplissant les lacunes anioniques $\square$ suivant :



réaction ne libérant aucun électron. En atmosphère d'oxygène, la présence de lacunes anioniques semble moins probable que celle d'ions zinc interstitiels et le mécanisme de dopage doit faire intervenir les équations (57) et (52).

D'autre part, l'équation (58) implique la participation d'oxygène. Or l'introduction de lithium en solution solide sous vide provoque une diminution très nette de conductivité électrique, comme l'indiquent nos résultats (tableau 26), en accord avec ceux d'ARGHIROPOULOS (^{8a}). Ce résultat peut se justifier si l'on considère qu'une pression d'oxygène de l'ordre de 10^{-6} torr permet de réaliser la réaction (58) avec un taux (1 %) suffisant pour expliquer la variation de conductivité observée. Cependant le processus suivant qui, sans mettre en jeu l'oxygène, conduit à la formation de lacunes anioniques piégeant deux électrons, peut également être envisagé :



D/ Etude texturale

Il est connu que la présence de Li^+ dans le réseau de ZnO favorise le frittage de cet oxyde alors que celle de Ga^{3+} a un

effet inverse (^{35b})(¹⁰⁶). D'après les résultats des tableaux 27 A et 27 B l'abaissement de la surface spécifique provoqué par l'introduction de Li^+ est particulièrement sensible pour les échantillons II. L'ion Ga^{3+} joue le rôle de promoteur textural dans $\text{ZnO}(\text{Ga})$ I, mais un effet inverse est observé dans $\text{ZnO}(\text{Ga})$ II. Cet effet a été observé également par GORGORAKI (⁹⁹) avec des oxydes préparés à la même température. Il est probable que le gallate de zinc formé joue le rôle d'un accélérateur de frittage.

D'autre part, la figure 25 représente les variations de la surface spécifique de $\text{ZnO}(\text{Li})$ I, ZnO I, $\text{ZnO}(\text{Ga})$ I en fonction de la température de chauffage sous vide (durée du traitement = 12 heures). Elle montre que les effets texturaux provoqués par les hétérocatations n'interviennent qu'au-dessus de 250°C , en accord avec les résultats d'AIGUEPERSE (⁷).

III - ETUDE CINETIQUE .

A/ Oxydes dopés suivant le procédé I

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- Domaine de température : $80-220^\circ\text{C}$
- Poids du catalyseur à l'issue du traitement sous vide : 467 mg
- Pression totale initiale : 120 torrs, le mélange étant stoechiométrique.

1/ Résultats expérimentaux

a) Intervalle $80-125^\circ\text{C}$

En présence de $\text{ZnO}(\text{Ga})$ I, l'ordre de réaction est constant et égal à 1. Par contre, pour $\text{ZnO}(\text{Li})$ I, il varie entre 0,7 et 1 (Tableau 29), c'est-à-dire de façon encore plus marquée qu'en présence de l'oxyde pur ZnO I (3ème chapitre, section III, paragraphe B).

En raison de ces variations, l'énergie apparente d'ac-

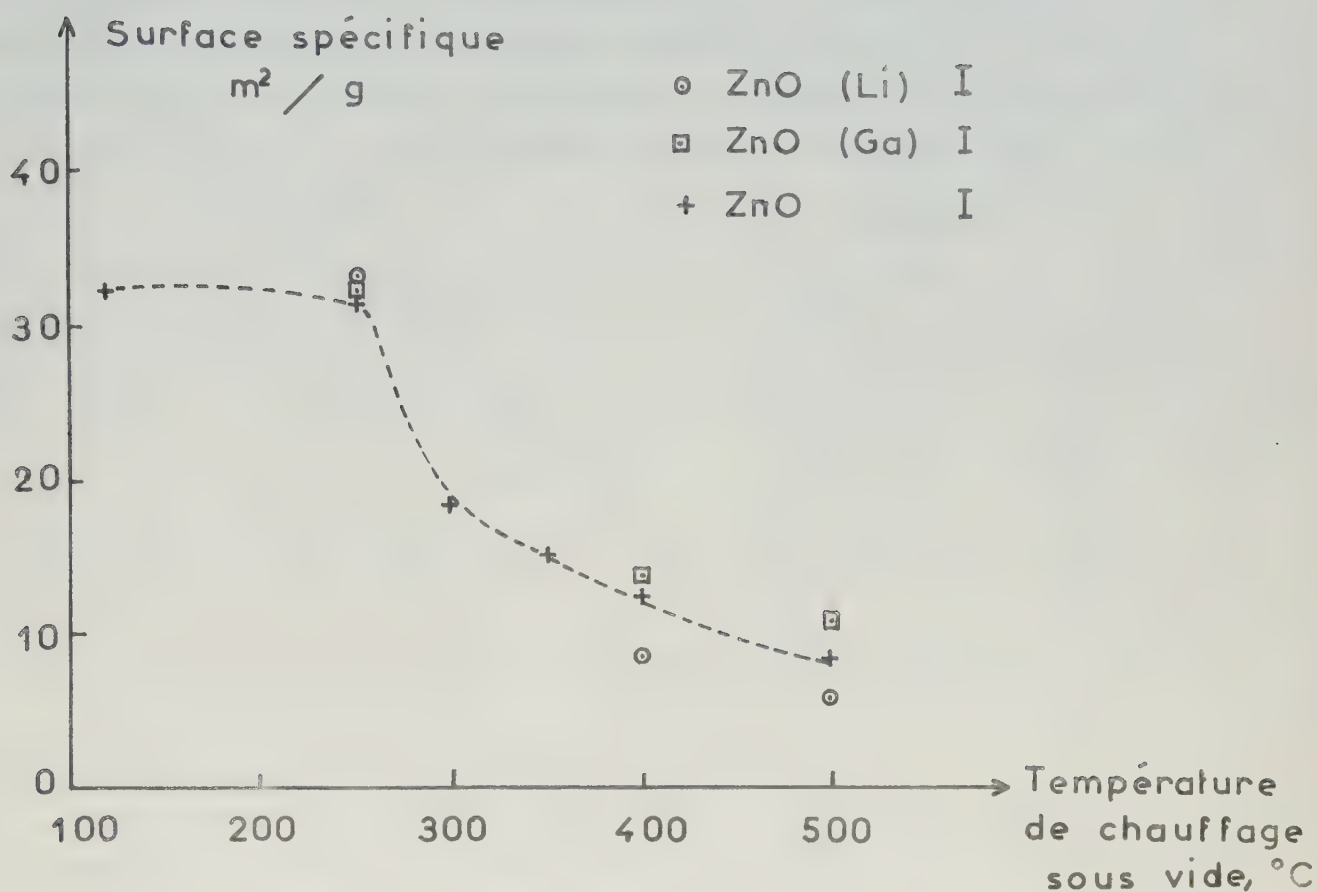


Figure 25

Variations de la surface spécifique en fonction de la température du traitement sous vide (procédé I).

tivation E_a et le facteur de fréquence A relatifs à $ZnO (Li) I$ n'ont été mesurés que dans l'intervalle 113-125°C. Les constantes d'ordre 1 relatives à l'oxyde pur et aux deux oxydes dopés ont été portés dans un diagramme d'ARRHENIUS (figure 26). Les valeurs de E_a et A sont rassemblées dans le tableau 30.

Tableau 29

Température de réaction °C	Ordre global
94	0,80
100	0,85
105	0,70
113	0,90
119	1
124	0,95
125	1

Tableau 30

Echantillon	E_a kcal/mole	$A \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-2}$
$ZnO (Li) I$	31 ± 3	$2,5 \cdot 10^{14}$
$ZnO I$	21 ± 2	$1,2 \cdot 10^9$
$ZnO (Ga) I$	$13,2 \pm 1$	$4 \cdot 10^4$

L'incertitude concernant les valeurs de E_a et A est évidemment plus grande dans le cas de $ZnO I$ et $ZnO (Li) I$ en raison de l'importance de l'erreur relative commise sur la température de réaction. Il est cependant significatif (tableau 30) que E_a et A (la valeur de ce facteur étant rapportée à l'unité de surface BET) augmentent simultanément quand les 3 catalyseurs sont pris dans l'ordre suivant: $ZnO (Ga)$, ZnO , et $ZnO (Li)$.

La figure 27 montre que la loi de CONSTABLE ⁽¹⁰⁸⁾⁽¹⁰⁹⁾ exprimée par : $\log A = C + mE_a$ (61) est assez bien vérifiée (C et m étant des constantes).

Bien que les trois droites d'ARRHENIUS ne soient pas exactement concourantes (figure 26), il existe une température T_c à laquelle les activités catalytiques sont très voisines. La valeur de T_c , voisine de 125°C d'après la figure 26, peut être retrouvée à l'aide de la règle "Thêta" ⁽²⁾⁽¹⁰⁹⁾ :

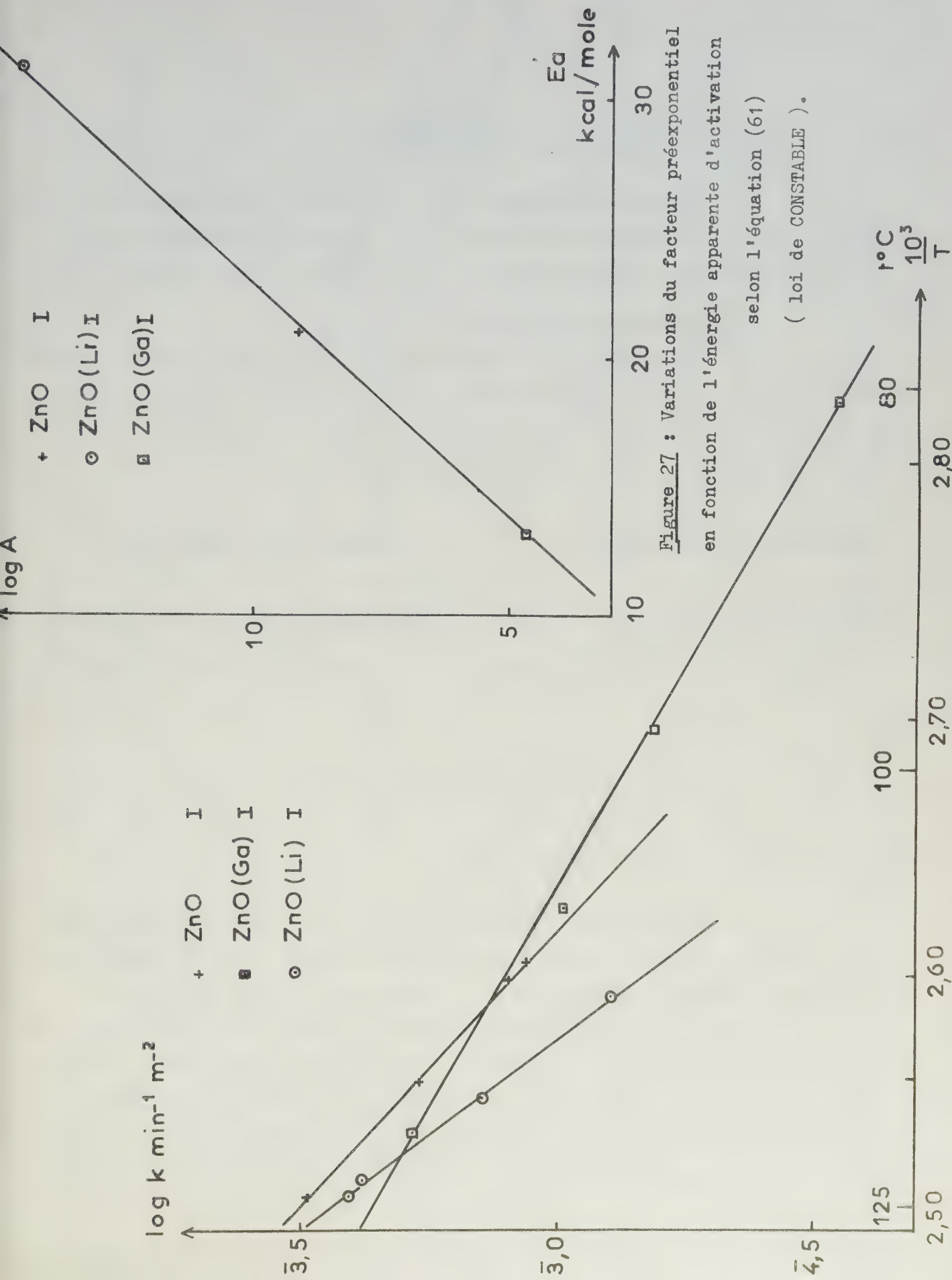
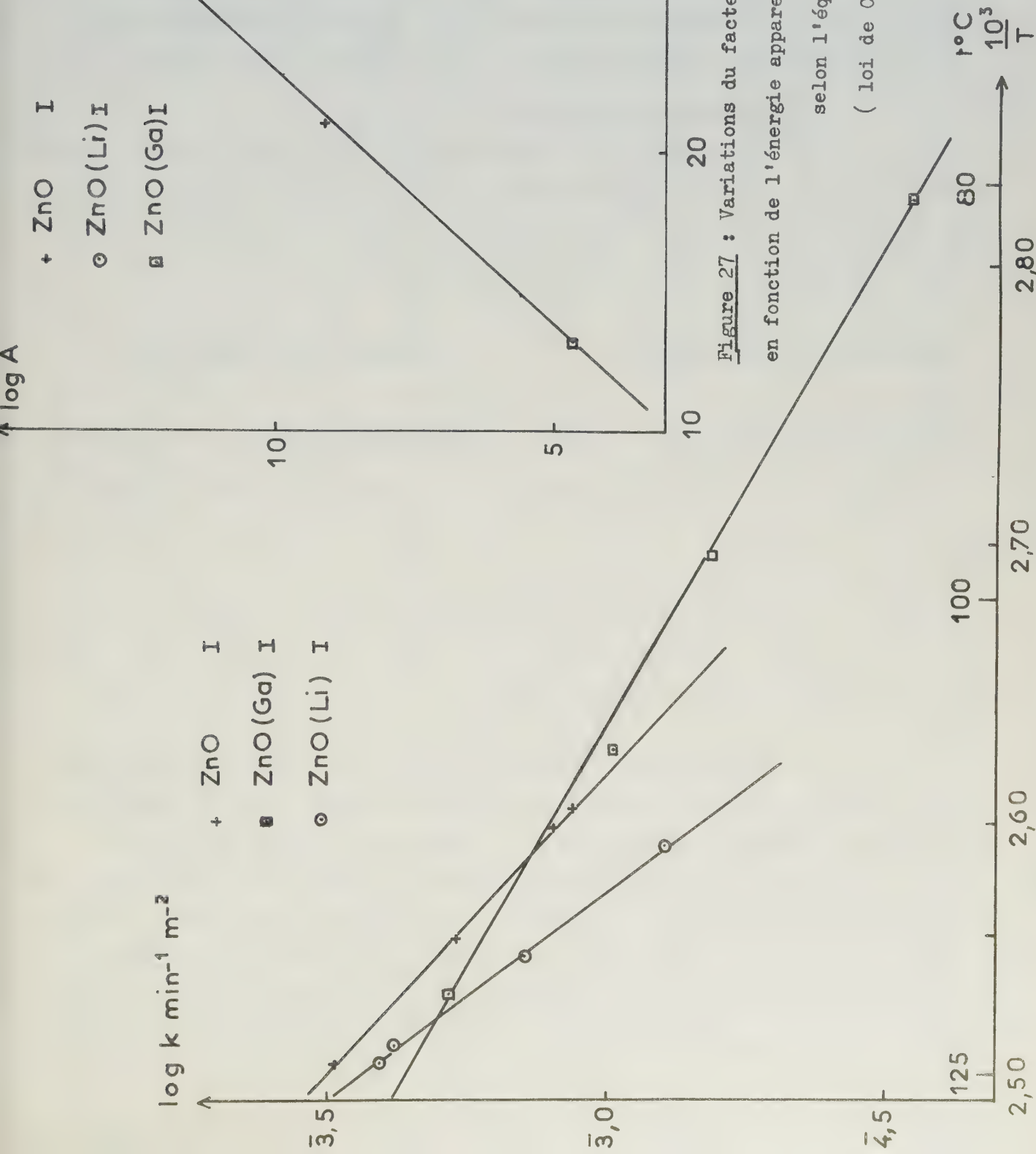


Figure 20 : Diagrammes d'Arrhenius



$$m_{\text{mole/kcal}} = \frac{1000}{4,575 T_c} \quad (62)$$

D'après la figure 27, m vaut 0,55 mole/kcal et la valeur de T_c correspondante est de 125°C. La signification de cet effet de compensation entre E_a et A est discutée plus loin.

b) Intervalle 140-220°C.

La valeur de l'ordre global de la réaction est encore sensible à la nature du catalyseur. Entre 140 et 179°C, cet ordre est voisin de 1,5 en présence de ZnO (Li) I et il varie de 1,5 à 1 en présence de ZnO (Ga). Au-dessus de 180°C, il est égal à 1 pour les deux masses de contact (Tableaux 31 et 32)

Tableau 31 - ZnO(Li) I

Température de réaction	Ordre global	$v_0 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{torr}^{-1,5}$
140	1,5	1,16
160	1,5	1,67
173	1,4	1,84
191	1	2,12
207	1	2,45

Tableau 32 - ZnO(Ga) I

Température de réaction	Ordre global	$v_0 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{torr}^{-1,5}$
146	1,5	0,86
160	1,2	1,37
177	1	1,86
198	1	1,77
223	1	1,68

Les valeurs supérieures à l'unité sont probablement imputables à l'intervention d'une inhibition par C_2H_4 en cours de réaction, phénomène déjà discuté à propos de l'oxyde pur ZnO I (3ème chapitre, section III, paragraphe C). Dans ces conditions, il n'est guère possible de déterminer les énergies apparentes d'activation à partir des constantes de vitesse. Cependant, la variation d'activité catalytique des divers échantillons en fonction de la température de la réaction peut encore être décrite approximativement par les courbes représentatives de $\log v_0 = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Les valeurs

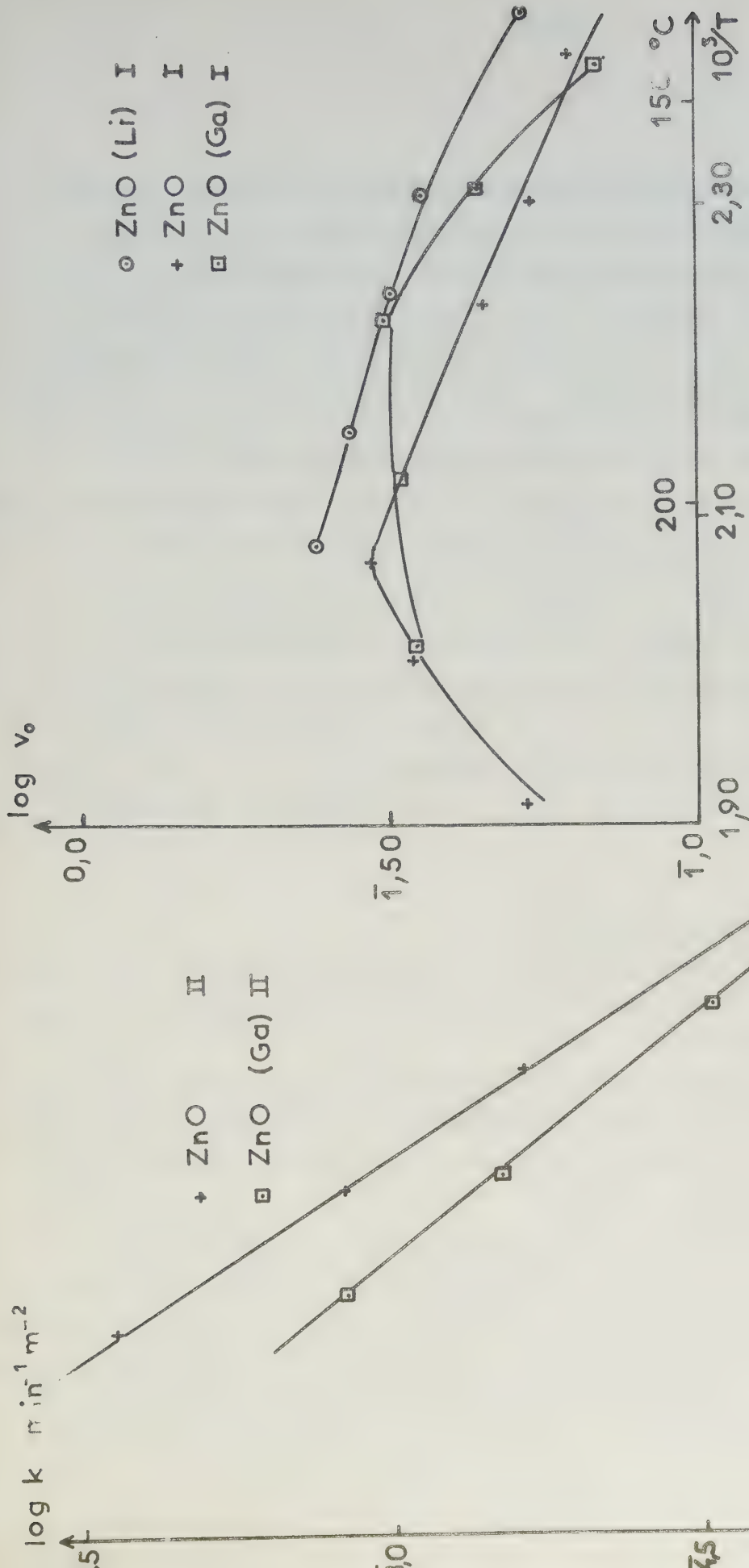


Figure 29 : Diagrammes d'ARRHENIUS

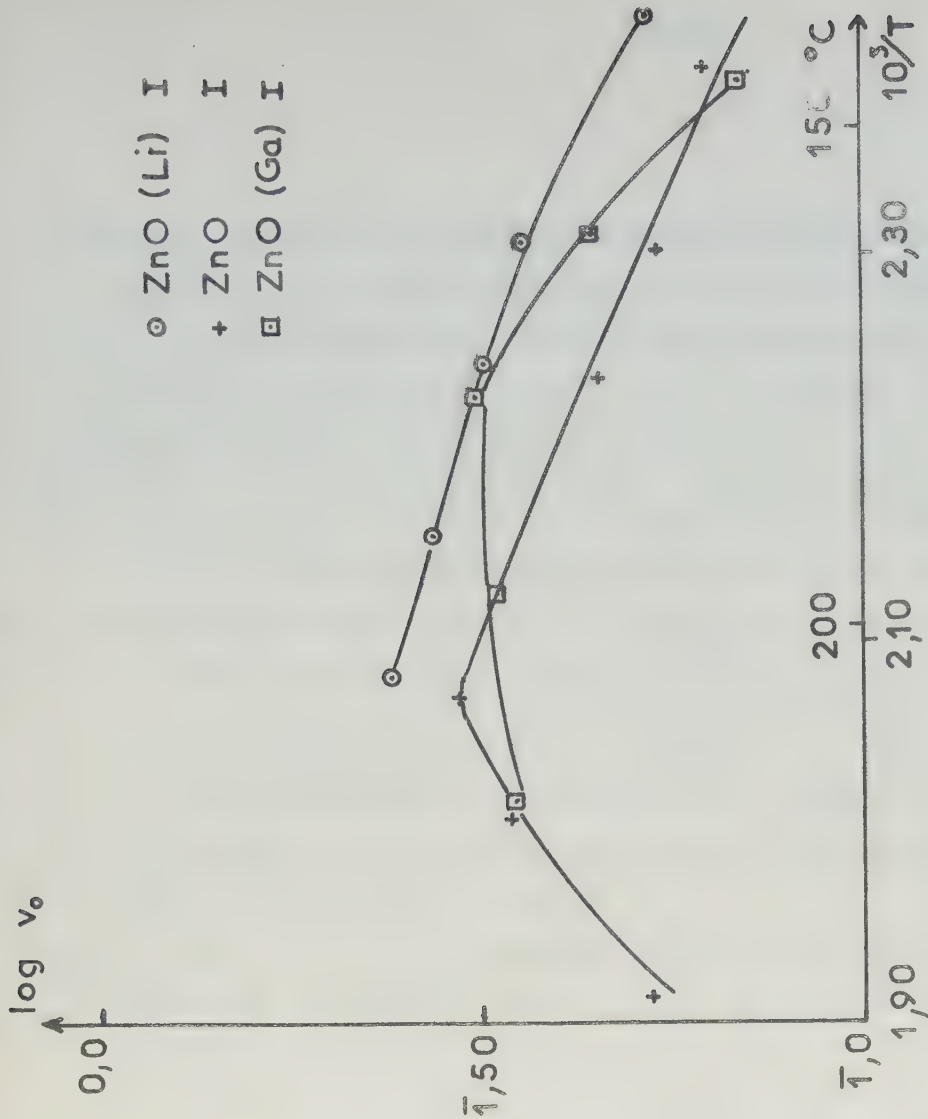


Figure 28 : Variations de la vitesse initiale en fonction de la température selon l'équation (54).

de V_0 rassemblées dans les tableaux 31 et 32 et portées sur la figure 28 sont rapportées au m^2 de surface BET.

Il est observé que l'activité catalytique atteint un maximum dans le cas de ZnO et ZnO (Ga). Ce maximum intervient vers 180°C pour ZnO (Ga), et pour ZnO, entre 180 et 210°C . En présence de ZnO (Li), un tel extrêmmum n'est pas observé jusqu'à 207°C . Il semble donc que la présence de Ga^{3+} déplace le maximum vers les faibles températures, celle de Li ayant un effet contraire.

Les énergies apparentes d'activation déduites des pentes de ces courbes entre 140°C et 175°C sont les suivantes :

ZnO (Li	ZnO	ZnO (Ga)
6 kcal/mole	4,5 kcal/mole	9 kcal/mole

Etant donné l'imprécision des mesures de vitesse initiale, ces résultats n'ont qu'une valeur indicative. Cependant, il apparaît nettement que les écarts présentés par les 3 catalyseurs sont beaucoup moins tranchés que dans le domaine de températures 110 - 125°C .

2/ Discussion des résultats.

L'interprétation des résultats précédents doit faire appel aux données concernant la conductivité électrique de l'oxyde de zinc pur ou dopé.

La chimisorption de H_2 et C_2H_4 aussi bien que la présence du mélange de ces deux gaz au contact du solide n'entraînent, pour l'oxyde pur, en dessous de 250°C (^{8a}), que de faibles variations de conductivité.

Deux explications peuvent être envisagées :

1°)-La chimisorption et la réaction s'effectuent sans transfert électronique entre l'adsorbat et l'adsorbant. Les liaisons mises en jeu sont covalentes et les variations de conductivité observées sont produites par des phénomènes d'ionisation secondaire(^{8a}).

2°)-Un transfert électronique intervient de l'adsorbat vers l'adsorbant, mais les électrons libres engendrés sont piégés (⁴⁴). Cette hypothèse a été envisagée par EISENBERG (³⁰) au sujet de la chimisorption de H_2 sur ZnO . En outre, même si les électrons transférés restent libres, la mise en évidence d'un tel transfert est difficile dans le cas de l'oxyde de zinc non stoechiométrique. En effet, ce solide étant peu résistant, il faut être en mesure de déceler de très faibles diminutions de résistance.

a) Intervalle 110-125°C

L'énergie apparente d'activation et le facteur préexponentiel de la réaction augmentent au fur et à mesure que le niveau de FERMİ du solide s'éloigne de la bande de conductivité c'est-à-dire quand les 3 catalyseurs sont considérés dans l'ordre suivant : ZnO (Ga), ZnO , ZnO (Li).

L'hypothèse de l'intervention d'un transfert électronique au cours de l'étape lente de la réaction pourrait donc être prise en considération. Dans ce cas, en effet, un déplacement du niveau de FERMİ peut se répercuter aussi bien sur le facteur préexponentiel que sur l'énergie d'activation de la réaction (⁵). Mais les espèces chimisorbées au prix d'un transfert électronique, qui sont de nature ionique, paraissent très peu réactives. En effet, elles ne sont engendrées en proportions importantes qu'en présence d'oxydes de zinc stoechiométriques (^{8a}) et ceux-ci sont inactifs dans la réaction d'hydrogénation de C_2H_4 (troisième chapitre, section IV, paragraphe A1).

Il faut alors rappeler que le déplacement du niveau de FERMİ du solide n'est pas la seule conséquence du dopage. L'introduction d'éléments dopants est, en effet, susceptible de modifier le nombre de sites d'adsorption, donc la quantité de réactif adsorbé, ce qui doit se traduire par une variation du facteur préexponentiel de la réaction. Ainsi, la présence d'ions Li^+ dans ZnO provoque une augmentation de la concentration en ions Zn_i^{+} , sites d'adsorption

présupposés de l'hydrogène, l'incorporation d'ions Ga^{3+} ayant un effet contraire (section I, paragraphe B). Il en est de même, comme il est indiqué plus loin, pour la concentration en ions O^- , sites d'adsorption présumés de l'éthylène (^{8a}). Le facteur préexponentiel doit donc augmenter quand les trois catalyseurs sont considérés dans l'ordre : ZnO (Ga) , ZnO , ZnO (Li) . En outre, il a été suggéré (3ème chapitre, section III, paragraphe E) que l'énergie n'est pas répartie uniformément sur les sites Zn_i^+ . Cette répartition pourrait être décrite à l'aide d'une fonction de distribution analogue à celle proposée par CONSTABLE (¹⁰⁸): $n_i = n_0 e^{E_i/b}$ (63) V_i représentant le nombre de sites d'adsorption dont l'énergie d'activation est égale à E_i , n_0 et b étant des constantes. Dans ces conditions, la constante de vitesse prend la forme :

$$k = C \sum_i n_i e^{-E_i/RT} \quad (64)$$

L'intégration de cette équation dans l'intervalle (E_1, E_2) conduit, compte tenu des restrictions suivantes : $b \gg RT$ et $E_2 \gg E_1$, à l'expression :

$$k = \frac{C n_0 e^{E_1/b}}{\frac{1}{RT} - \frac{1}{b}} e^{-E_1/RT} \quad (65)$$

La variation du nombre de sites induite par la présence des hétérocations peut résulter d'une modification simultanée de la valeur de n_0 et de l'étendue de l'intervalle (E_1, E_2) . Par exemple, l'augmentation du nombre de sites provoquée par le dopage au lithium doit provenir d'un accroissement de n_0 et E_1 . Ainsi la présence des éléments dopants est susceptible de modifier dans le même sens le facteur préexponentiel et l'énergie d'activation explicités dans l'équation (65), et l'existence d'un effet de compensation trouve ainsi sa justification.

En résumé l'accroissement simultané de l'énergie apparente d'activation et du facteur préexponentiel, observé quand le

niveau de FERMI s'éloigne de la bande de conductivité de ZnO paraît résulter des modifications intéressant les sites d'adsorption de l'hydrogène au lieu de refléter directement la variation de hauteur de ce niveau.

b) Intervalle 140-220°C.

Les énergies apparentes d'activation des oxydes purs et dopés présentent entre 140 et 175°C des écarts beaucoup plus faibles que dans l'intervalle précédent.

Ce résultat peut être attribué à une diminution de l'hétérogénéité de la surface catalytique. En effet, la vitesse de migration vers la surface des ions Zn_i^{+} situés dans les premières couches atomiques croît avec la température. Cet accroissement doit dépendre de la nature du dope et il est susceptible de réduire les écarts observés à basse température.

Une autre explication peut être envisagée. En effet, l'énergie apparente d'activation est, dans l'intervalle 140-175°C, fonction de la chaleur d'adsorption de C_2H_4 (voir troisième chapitre, section III, paragraphe E). Ce dernier terme est susceptible de varier d'un catalyseur à l'autre et ces variations peuvent compenser les modifications de l'énergie d'activation imputables aux altérations concernant les sites d'adsorption de l'hydrogène.

D'autre part, le maximum d'activité catalytique observé vers 210°C en présence de ZnO pur semble être déplacé vers les températures moins élevées pour ZnO (Ga), vers les températures supérieures pour ZnO (Li). Il a été suggéré (chapitre III, section III, paragraphes D et E) que l'existence de ce maximum est due à une compensation entre les variations, quand la température s'élève, de deux facteurs:

- augmentation de la constante de vitesse.
- diminution de la concentration en éthylène adsorbé actif.

Le déplacement de ce maximum peut être justifié en remarquant que la concentration en ions O^- , sites susceptibles d'adsorber C_2H_4 sous

une forme réactive (Ga), doit augmenter quand les catalyseurs sont pris dans l'ordre : ZnO (Ga) , ZnO , ZnO (Li) . En effet, la variation du nombre d'électrons libres, induite par l'incorporation de Li^+ ou de Ga^{3+} au réseau de ZnO , doit entraîner un déplacement de l'équilibre : $\text{O}^{--} \rightleftharpoons \text{O}^- + \text{e}^-$ (2')

vers la droite pour ZnO (Li) , vers la gauche pour ZnO (Ga) .

B/ Oxydes dopés suivant le procédé II

Les expériences ont été effectuées dans le domaine 150-190°C avec des mélanges stoechiométriques de pression totale initiale 120 torrs. Le poids de catalyseur utilisé est d'1 g

Le résultat marquant de cette étude est l'inactivité des échantillons dopés au lithium, même pour une teneur aussi faible que $0,39 \text{ Li}_+/100 \text{ Zn}^{++}$. En présence de ZnO (Ga) II , la réaction est d'ordre 1 et l'énergie apparente d'activation est inférieure à celle de ZnO II . Sur le diagramme d'ARRHENIUS (fig.29), les constantes de vitesse d'ordre 1 sont rapportées au m^2 de surface BET. Le tableau 33 permet de comparer les énergies apparentes d'activation et les facteurs préexponentiels de ZnO (Ga) II et ZnO II .

Tableau 33

Echantillon	E_a kcal/mole	A $\text{min}^{-1} \text{ m}^{-2}$
ZnO (Ga) II	$14,6 \pm 1$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
ZnO II	18 ± 1	$7,5 \cdot 10^{-5}$

Il a été observé précédemment (troisième chapitre, section IV) que ZnO II présente, dans l'intervalle 150-190°C, des caractères cinétiques analogues à ceux que manifeste ZnO I entre 110 et 125°C. Cette analogie se retrouve dans l'effet de l'incorporation de Ga^{3+} sur

l'énergie d'activation : celle-ci est abaissée. Cependant l'activité catalytique de ZnO (Ga) II est inférieure à celle de ZnO (activités caractérisées par les constantes de vitesse spécifiques). L'existence d'un effet de compensation pourrait rendre compte de ce résultat, en admettant que la température d'inversion T_c (paragraphe A de cette section) se situe en-dessous du domaine de température étudié. Celle-ci, déterminée par l'intersection des droites d'ARRHENIUS relative à ZnO (Ga) II et ZnO II serait voisine de 125°C (fig. 29). Cependant, un tel raisonnement ne justifie pas l'inactivité de ZnO (Li) II. Celle-ci ne semble pas due non plus à un défaut d'électrons libres, car la conductivité électrique de ce solide, tout en étant inférieure à celle de ZnO II, lui est très comparable. Ce résultat demeure donc inexpliqué.

D'autre part, l'activité catalytique du gallate de zinc a été examinée. Ce composé s'est révélé beaucoup plus actif que ZnO (Ga) II et ZnO II, comme l'indiquent les résultats rassemblés dans le tableau 34 (Sa surface spécifique est de $1,9 \text{ m}^2/\text{g}$ contre $3,8$ pour ZnO II et $2,7$ pour ZnO (Ga) II).

Tableau 34

Température de la réaction en $^\circ\text{C}$	Vitesse initiale en $\text{torr.min}^{-1}.\text{g}^{-1}$		
	ZnGa_2O_4	ZnO II	ZnO (Ga) II
154			0,06
162		0,19	
164	0,54		
175			0,14
177		0,30	
180	0,98		
191			0,23
196		0,68	
198	1,47		

Mais d'après les résultats des mesures de conductivité électrique (section II, paragraphe C₂, il est improbable que le gallate se trouve à la surface des grains de ZnO (Ga)II. Les différences d'activité ne semblent donc pas provoquées par la contribution de $\text{Zn Ga}_2\text{O}_4$, d'autant plus que la concentration de ce composé est très faible. Il reste que le gallate de zinc constitue un catalyseur intéressant pour la réaction d'hydrogénation de C_2H_4 .

C/ Conclusions.

Le dopage à température modérée (procédé I) provoque, dans l'intervalle 110-125°C, un accroissement simultané de l'énergie apparente d'activation et du facteur préexponentiel, à mesure que le niveau de FERMI s'éloigne de la bande de conductivité. Ce résultat ne paraît pas dû à l'intervention d'un transfert électronique au cours de l'étape déterminante de la réaction, mais plutôt à une variation, induite par la présence des hétérocations, du nombre et de la répartition énergétique des ions Zn_i^+ , sites d'adsorption présumés de l'hydrogène. L'hétérogénéité de ces sites peut être décrite par une fonction de distribution analogue à celle de CONSTABLE (108). Entre 140 et 175°C, l'influence du dopage est beaucoup moins marquée. Il est possible que les altérations précédentes, concernant les ions Zn_i^+ , s'atténuent quand la température s'élève. L'effet de ces altérations pourrait également être compensé par des modifications énergétiques intéressant les ions O^- , sites d'adsorption présumés de l'éthylène (variation de la chaleur d'adsorption de C_2H_4 d'un catalyseur à l'autre). En outre la présence de dopes entraîne un déplacement du maximum d'activité catalytique observé vers 210°C en présence d'oxyde pur. Ce déplacement est attribué à une variation du nombre de sites d'adsorption de C_2H_4 .

L'incorporation des cations Li^+ et Ga^{3+} à température élevée (procédé II) a un effet mal élucidé : la présence de Ga^{3+} abaisse l'énergie apparente d'activation et le facteur préexpo-

nentiel , en accord avec les résultats précédents , mais l'oxyde dopé au lithium est complètement inactif. Cette inactivité, qui ne semble pas imputable à un défaut d'électrons libres du solide , demeure inexpliquée.

RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES

L'objet de ce mémoire était de préciser le mécanisme de la réaction d'hydrogénation de l'éthylène en présence de l'oxyde de zinc et de rechercher s'il existe une corrélation entre l'activité catalytique de ce solide et sa structure électronique.

L'orientation de ce travail se résume en quatre points.

L'oxyde de zinc a été préparé par décomposition de l'hydroxyde suivant deux procédés. Le procédé I comporte un traitement thermique à 400° C sous pression réduite, le procédé II consiste en une calcination à 850°C sous air suivie d'un chauffage à 450°C sous pression réduite.

La réaction d'hydrogénation de l'éthylène a été étudiée dans un large intervalle de températures (80°C à 400°C).

L'examen par spectrographie infrarouge des réactifs à l'état adsorbé a permis de compléter et d'interpréter certains résultats cinétiques.

L'influence du facteur électronique a été étudiée en incorporant dans le réseau de ZnO des hétérocations tels que Li^+ ou Ga^{3+} (dopage) selon les deux procédés décrits ci-dessus.

Il est confirmé que l'existence d'une phase superficielle non stoechiométrique est indispensable à l'apparition de l'activité catalytique (⁷)(^{8a}). L'activation de l'oxyde stoechiométrique par les réactifs est négligeable jusqu'à 400°C au moins.

L'activité de l'oxyde engendré par le procédé I croît

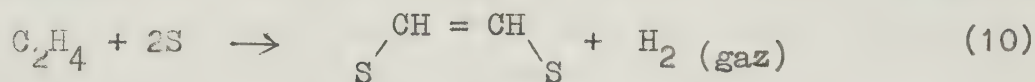
avec la température du traitement thermique entre 250°C et 500°C . Ce résultat est attribué à la désorption de l'eau et du gaz carbonique résiduels ainsi qu'à l'exaltation de la non-stoechiométrie superficielle du solide.

L'oxyde pur préparé à 400°C sous vide (procédé I) manifeste une activité notable dès 80°C.

En raison de sa richesse en électrons libres, il présente une faible transmission infrarouge. Cependant, l'examen des spectres suggère, en accord avec les résultats cinétiques et les données provenant des expériences de régénération du catalyseur, que l'éthylène donne naissance à deux espèces chimisorbées distinctes.

L'une, aisément hydrogénable, occupant des sites S', pourrait être de la forme $S'-CH_2-CH_2^*$.

L'autre, inactive vis à vis de l'hydrogène, serait constituée d'un groupement vinylidène adsorbé irréversiblement sur des sites S identifiables aux ions zinc interstitiels Zn_i^+ :



La présence de ce poison est tenue pour responsable de la faible activité d'un catalyseur ayant déjà fonctionné et de l'insuccès des tentatives de régénération par simple chauffage à 400°C sous vide (une oxydation préalable est nécessaire).

L'hypothèse d'une adsorption concurrentielle entre ce poison et l'hydrogène sur les sites S rend compte de l'effet inhibiteur exercé par C_2H_4 au cours de la réaction. L'intensité de cet effet varie selon la température de la réaction et la composition du mélange réactionnel. Seule la présence d'un excès d'hydrogène permet de le rendre négligeable dans tous les cas.

A 112°C, la réaction est d'ordre 1 par rapport à H_2 et d'ordre zéro par rapport à C_2H_4 sous réserve que ce gaz ne soit

pas en excès dans le mélange réactionnel.

A 162°C, l'effet inhibiteur de C_2H_4 est sensible même si le mélange réactionnel est équimoléculaire. L'ordre global mesuré au cours de la réaction est alors supérieur à l'ordre initial qui est égal à 1. Les ordres partiels relatifs à une surface catalytique non empoisonnée sont approximativement de 0,3 pour H_2 et de 0,7 pour C_2H_4 .

A 210°C, la réaction est d'ordre 1 par rapport à l'éthylène et d'ordre zéro par rapport à l'hydrogène tant que l'oléfine n'est pas en excès.

Les résultats précédents suggèrent que dans tout l'intervalle 110°C-210°C le mécanisme réactionnel, de type LANGMUIR - HINSHELWOOD, met en jeu l'hydrogène atomique adsorbé sur des sites S et l'éthylène chimisorbé sur des sites S', l'étape lente de ce processus étant la combinaison des radicaux éthyl et de l'hydrogène adsorbés.

D'après les mesures de conductivité électrique d'ARGHIROPOULOS (^{8a}), les sites S sont identifiables aux ions Zn_1^+ et les sites S' aux ions O^- .

Comme l'ordre partiel relatif à C_2H_4 croît progressivement entre 110°C et 210°C, l'abaissement considérable (21 kcal/mole à 0 kcal/mole) de l'énergie apparente d'activation E_a dans ce domaine de températures est attribué à la désorption de l'éthylène, la chaleur d'adsorption de ce réactif se retranchant alors de l'énergie vraie d'activation. Cette désorption est également tenue pour responsable de l'obtention de valeurs négatives pour E_a au dessus de 210°C.

La diminution, quand la température s'élève, de l'ordre partiel relatif à l'hydrogène suggère que le taux de recouvrement de ce réactif augmente avec la température et cette augmentation s'explique par l'hétérogénéité de la surface catalytique vis à vis de l'hydrogène. L'hypothèse de l'intervention de deux types de sites d'adsorption pour H_2 , les ions Zn_1^+ à basse température

et les ions O^- à température élevée, ne suffit pas à décrire cette hétérogénéité. En effet elle implique une concurrence d'adsorption entre les réactifs sur les sites O^- à 210°C alors que les résultats obtenus à cette température suggèrent que l'éthylène concurrence l'hydrogène sur les sites Zn_1^+ sous la forme d'un poison (équation (10)). Il est donc probable que les sites Zn_1^+ ne présentent pas tous la même activité vis à vis de H_2 et que leur taux de recouvrement par ce réactif augmente avec la température.

L'oxyde de zinc élaboré à haute température (procédé II) présente les mêmes caractéristiques cinétiques que l'oxyde préparé à température modérée (procédé I), mais son domaine d'activité est déplacé d'environ 50°C vers le haut de l'échelle des températures. Cet écart ne paraît pas imputable à une différence de concentration électronique.

L'étude de la structure des oxydes de zinc dopés a mis en évidence la difficulté de réaliser des solutions solides homogènes, même à haute température. En effet, les substitutions opérées à température modérée (procédé I) sont très incomplètes tandis que la calcination à température élevée (procédé II) de l'oxyde de zinc contenant du gallium entraîne la formation de gallate de zinc à l'intérieur des cristaux.

Cependant, les mesures de conductivité électrique montrent que la concentration électronique superficielle a été effectivement modifiée par l'introduction des hétérocations. Les mécanismes d'incorporation avancés par WAGNER ⁽⁹³⁾ ne convenant pas dans tous les cas, des schémas originaux, mettant en jeu des lacunes anioniques, sont proposés.

Les résultats cinétiques concernant les oxydes dopés à température modérée suggèrent qu'il n'existe pas de relation directe entre l'activité catalytique et la concentration électronique. L'activité paraît plutôt liée à certains facteurs structuraux

et énergétiques variant parallèlement à la concentration électronique, tels que le nombre de sites d'adsorption et l'énergie de ces sites.

Ainsi, l'effet de compensation entre l'énergie apparente d'activation et le facteur préexponentiel, observé dans l'intervalle 110-125°C, semble imputable à la variation, induite par la présence des hétérocations, du nombre et du spectre énergétique des ions Zn_i^+ , sites d'adsorption présumés de l'hydrogène, c'est-à-dire à une modification de l'hétérogénéité de la surface vis à vis de ce réactif. Cette hétérogénéité peut être décrite par une fonction de distribution analogue à celle de CONSTABLE (¹⁰⁸).

Entre 140 et 175°C, l'influence du dopage est beaucoup moins marquée. Il est possible que les altérations, induites par les dopes, concernant les sites d'adsorption de l'hydrogène, s'atténuent quand la température s'élève. Mais l'effet de ces altérations peut également être compensé par des modifications énergétiques intéressantes les sites d'adsorption de C_2H_4 (ions O^-).

En outre, la présence des hétérocations entraîne un déplacement dans l'échelle des températures, du maximum d'activité catalytique observé en présence de l'oxyde pur vers 210°C, résultat justifié par la variation du nombre des sites d'adsorption de l'éthylène.

L'effet du dopage à haute température est plus complexe: la présence de Ga^{3+} abaisse l'énergie d'activation et le facteur préexponentiel tandis que la présence de Li^+ rend le solide complètement inactif. Les différences de structure électronique de ces catalyseurs ne semblent cependant pas en cause.

Dans ces conditions, l'étape déterminante du mécanisme réactionnel doit se dérouler sans transfert électronique. Cette étape peut être représentée par l'équation (31) du schéma suivant dans lesquels les espèces adsorbées sont essentiellement covalentes:



S et S' désignant respectivement les sites Zn_i^+ et O^- .

En définitive, bien que seul l'oxyde de zinc riche en électrons libres soit actif dans la réaction d'hydrogénation de l'éthylène, l'activité catalytique de ce solide ne paraît pas liée directement à sa concentration électronique mais plutôt à la concentration superficielle et à la réactivité de défauts de structure (ions Zn_i^+ et O^-) dont l'apparition ne peut être isolée de celle des électrons libres.

BIBLIOGRAPHIE

- (¹) ELEY D.D., Catalysis, 1955, 3 , 49-77. Reinhold, New-York.
- (²) BOND G.C., Catalysis by metals, 1962, 239. Academic press, New-York.
- (³) LANGMUIR I., Trans.Far.Soc., 1921, 17, 621.
- (⁴) RIDEAL E.K., Proc.Cambr.Phil., 1939, 35, 130.
- (⁵) WOLKENSTEIN T., Théorie électronique de la catalyse, 1961 , Masson, Paris.
- (⁶) HILAIRE P., Thèse, 1963, Lyon.
- (⁷) a) AIGUEPERSE J., Thèse, 1961, Lyon.
b) AIGUEPERSE J., TEICHNER S.J., Ann.Chimie (Paris), 1962, 7, 13-29.
c) AIGUEPERSE J., TEICHNER S.J., J.Catalysis, 1963, 2 , 359-65.
- (⁸) a) ARGHIROPOULOS B.M., Thèse, Lyon, 1962.
b) ARGHIROPOULOS B.M., TEICHNER S.J., J.Catalysis, 1964, 3, 477.
- (⁹) TAMMAN G., Z.Anorg.Chem., 1925, 149 , 21.
- (¹⁰) BEVAN, ANDERSON, J.Chem.Soc., 1949, 1729.
- (¹¹) AIGUEPERSE J., ARGHIROPOULOS B.M., TEICHNER S.J., C.R., 1960 , 250, 550.
- (¹²) COREY, WICKOFF, Z. Krist., 1933, 86 , 1.
- (¹³) STRAUMANIS M.E., PONSH K.A., US Research Reports, 1963, 38, (22), 23.
- (¹⁴) a) PASCAL P. , Nouveau traité de chimie minérale, 1962, 6 .
b) GREENWOOD N.N., Advances in Inorganic chemistry, 1963, 5, 102-103.
- (¹⁵) RUE P., Thèse, 1963, Lyon.
- (¹⁶) PRETTRE M., J.Chim.Phys., 1950, 47, 99.
- (¹⁷) LECOMTE, J. Handbuch der Physik, 1958, 26, (2), 319-23.
- (¹⁸) LUCCHESI P.J., CARTER J.L., YATES D.J.C., J.Phys.Chem., 1962, 66, 1451-56.
- (¹⁹) BOZON-VERDURAZ F., MATHIEU M.V., TEICHNER S.J., à paraître.
- (²⁰) a) COURTOIS M., TEICHNER S.J., Bull.Soc.Chim., 1960, 1773.
b) COURTOIS M., TEICHNER S.J., J. Catalysis, 1962, 1, 121-35.

- (21) MATHIEU M.V., MATHIEU J., Bull.Soc.Chim., 1964, 2, 640-41.
- (22) RANC R., Thèse, 1963, Lyon.
- (23) a) ARNETH R., Naturwiss, 1958, 45, 282.
b) ARNETH R., Z.Physik, 1959, 155, 195.
- (24) MILOSLAVSKII V.K., KOVALENKO N.A., Optika i Spektr., 1958, 5, 614.
- (25) FILIMONOV V.N., Ibid., 1958, 5, 709.
- (26) THOMAS D.G., Phys.Chem.Solids, 1959, 10, 47.
- (27) TAYLOR J.H., AMBERG C.H., Can.J.Chem., 1961, 35, 535-39
- (28) AMBERG C.H., SEANOR D.A., Actes 3ème Congrès Catalyse, Amsterdam, 1964.
- (29) MATSUSHITA S., NAKATA T., J.Chem.Phys., 1962, 36, 665-69.
- (30) EISCHENS R.P., PLISKIN W.A., LOW M.J.D., J.Catalysis, 1962, 1, 180-91.
- (31) MATSUSHITA S., NAKATA T., J.Chem.Phys., 1960, 32, 982-87.
- (32) TAYLOR H.S., Adv.In Catalysis, 1948, 1, 1-9.
- (33) Voir, notamment l'article de K. HAUFFE dans Adv.in Catalysis, 1955, 7, 213.
- (34) a) TAYLOR H.S., STROTHER, J.A.C.S., 1934, 56, 586.
b) WICKE, Z.Elektrochem., 1949, 53, 279.
- (35) a) CIMINO A., MOLINARI E., CIPOLLINI E., Actes 2ème Congrès Catalyse, Paris, 1960.
b) CIMINO A., MOLINARI E., CIPOLLINI E., Naturwiss., 1956, 43, 105.
- (36) LOW M.J.D., Can.J.Chem., 1959, 37, 1916-22.
- (37) KURIACOSE et coll., Proc.Nat.Sci.India, 1961, 27, 496-507.
- (38) a) KESAVULU V., TAYLOR H.A., J.Phys.Chem., 1960, 64, 1124-31.
b) NARVAEZ R., TAYLOR H.A., J.Phys.Chem., 1965, 69, 2500-509.
- (39) a) TAYLOR H.S., LIANG S.C., J.A.C.S., 1947, 69, 1306.
b) TAYLOR H.S., SICKMAN D., J.A.C.S., 1932, 54, 602.
c) TAYLOR H.A., THON N., J.A.C.S., 1952, 74, 4169.
- (40) a) KUBOKAWA Y., Bull.Chem.Soc.Jap., 1960, 33, 734-43.
b) LOW M.J.D., Chem.Review, 1960, 60, 267-312.
c) MOLINARI E., BORGIANNI C., LIUTI G., MANES L., Ric.Sci., 1964, 34(II A), 647-58.
- (41) a) KUBOKAWA Y., TOYAMA O., J.Phys.Chem., 1956, 60, 833.
b) KUBOKAWA Y., Bull.Chem.Soc.Jap., 1960, 33, 550-54.

c) KUBOKAWA Y., Ibid., 1227.

- (42) CIMINO A., MOLINARI E., GRAMAROSSA F., GHERSINI G., J.Catalysis, 1962, 1, 275-92.
- (43) MORRISON S.R., Adv. in Catalysis, 1955, 7, 280.
- (44) HEILAND G., STOCKMANN F., MOLLWO E., Solid State Physics, 1959, 8, 191.
- (45) CIMINO A., MAZZONE A., PORTA P., Z.Phys.Chem.(Frankfurt), 1964, 41, 154-72.
- (46) BEECK O., Disc.Far.Soc., 1950, 8, 118, 126, 193.
- (47) JENKINS G.T., RIDEAL E.K., J.Chem.Soc., London 1955, 2490-2500.
- (48) EISCHEMS R.P., PLISKIN W.A., Adv.in Catalysis, 1958, 10, 1.
- (49) PEASE R.N., Equilibrium and Kinetics of gas reactions, 1942, p. 40, Princeton University Press.
- (50) LAIDLER K.J., Catalysis, 1954, 1, 119.
- (51) SCHWAB G.M., MUTZBAUER G., Z.Physik Chem.(Frankfurt), 1962, 32, 367-83.
- (52) TURKEVICH J., TAYLOR H.S., JACS., 1934, 56, 2254.
- (53) WOODMAN J.F., TAYLOR H.S., TURKEVICH J., J.A.C.S., 1940, 62, 139.
- (54) HOWARD, TAYLOR H.S., J.A.C.S., 1934, 56, 2259.
- (55) WELLER S.W., VOLTZ S.E., Z.Physik.Chemie, 1955, 5, 100.
- (56) a) HOLM V.C.F., BLUE R.W., Ind.Eng.Chem., 1951, 43, 501.
b) HOLM V.C.F., BLUE R.W., Ind.Eng.Chem., 1952, 44, 100.
- (57) a) HINDIN S.G., WELLER S.W., J.Phys.Chem., 1956, 60, 1501.
b) HINDIN S.G., WELLER S.W., Adv.in Catalysis, 1957, 9, 70.
- (58) SINFELT J.A., J.Phys.Chem., 1964, 68, 232-237.
- (59) WOODMAN J.F., TAYLOR H.S., J.A.C.S., 1940, 62, 1393.
- (60) TAYLOR E.H., WETHINGTON, J.A.C.S., 1954, 76, 971.
- (61) KOHN W., TAYLOR E.H., J.Catalysis, 1963, 2, 32-39.
- (62) BRAGG R.H. et Coll., W.A.D.C. Techn.Report, 59-236. U.S.Dep. of Commerce.
- (63) ZUR STRASSEN H., Z. Physik Chem.(Leipzig), 1943, A 169, 81
- (64) SCHWAB G.M., ZORN H., Z.Physik Chem.(Leipzig), 1936, B 32, 160.
- (65) TWIGG, Disc.Far. Soc., 1950, 8, 152.
- (66) KAZANSKII V.B., STRUNIN V.P., Kinetika i Kataliz, 1960, 1, 553-57.

- (67) a) PEASE R.N. J.A.C.S., 1923, 45, 1196, 2297.
 b) PEASE R.N., HARRIS, J.A.C.S., 1935, 57, 1147.
- (68) FARKAS A., FARKAS L., J.A.C.S., 1938, 60, 22.
- (69) SINFELT J.H., J. Phys.Chem., 1964, 88, 856-60.
- (70) TOYAMA, Rev.Phys.Chem.(Japan), 1937, 11, 153.
 1938, 12, 115.
 1940, 14, 86.
- (71) KEMBALL, J.Chem.Soc., 1956, 735.
- (72) LAIDLER K.J., TOWNSHEND R.E., Trans.Far.Soc., 1961, 57, 1590-1602.
- (73) LETORT M., Thèse, 1937, Paris, N° 2574.
- (74) AMIGUES P., Thèse, 1964, Lyon, N° 176.
- (75) FROMENT G., Ind.Chim.Belge, 1962, 27, 1041-1049.
- (76) MIASNIKOV I.A., Zhur.Fiz.Khim., 1959, 33, 2564-68.
- (77) POLYANYI M., GREENHALGH R. K., Trans.Far.Soc., 1939, 35, 520.
- (78) MIYAHARA K., J.Res.Inst.Cat.Hokkaido Univ., 1963, 11, 1-9.
- (79) THOMSON S.J., WISHLADE J.L., Trans.Far.Soc., 1962, 58, 1170.
- (80) SCHWAB G.M., Disc.Far.Soc., 1950, 8, 89.
- (81) a) MCCABE C.L., HALSEY G.D.Jr., J.A.C.S., 1952, 74, 2732.
 b) HALSEY G.D. Jr., J.Phys.Chem., 1963, 67, 2038-41.
- (82) PARRAVANO G., BOUDART M., Adv.in Cat., 1955, 7, 47-74.
 Voir aussi (8) et (44).
- (83) MOHANTY G.P., AZAROFF L.V., J.Chem.Phys., 1961, 35, 1268-70.
- (84) TEICHNER S.J., J.Catalysis, 1965, 4, 724.
- (85) ELEY D.D., Nature (G.B.), 1962, 194, 1076.
- (86) GARNER W.E., VEAL J.F., J.Chem.Soc., 1935, 2, 1487-95.
- (87) KUBOKAWA Y., Bull.Chem.Soc.Jap., 1960, 33, 936-40.
- (88) VERWEY E.J., Semiconducting Materials, 1951, 151.
- (89) STONE F.S., Chemistry of the Solid State, 1955, 367-404,
 Garner ed., Butterworths, London.
- (90) WELCH A.J.E., Chemistry of the Solid State, 1955, 305.
- (91) BIELANSKI A., DEREN J., HABER J., SLOCZINSKI J., Trans.Far.
 Soc., 1962, 58, 165.
- (92) PONSOLLE L., Thèse, 1962, Lille, N° 111.
- (93) WAGNER C., J. Chem.Phys., 1950, 18, 6.

- (94) JABROVA G.M., SHIBANOVA M.D., Doklad.Akad.Nauk.SSSR , 1964, 155 , 912-15.
- (95) LANDER J.J., J.Phys.Chem.Solids, 1960, 15 , 324-34.
- (96) KEIER N.P., KUTSEVA L.N., Problèmes de cinétique et catalyse, 1959, 10.
- (97) ENIKEEV E.K., MARGOLIS L.Ya., ROGINSKII S.Z., Doklad.Akad. Nauk. SSSR, 1960, 130, 807-809.
- (98) MESNARD G., EYMANN C., C.R., 1964, 258, 3672-75.
- (99) GORGORAKI V.I., KASATKINA L.A., LEVIN L.U., Kin.i Kataliza, 1963, 4 , 422-30.
- (100) IIDA Y., OSAKI S., SHIMADA K., Bull.Chem.Soc.Jap., 1960, 33, 656.
- (101) RUDOLPH J., Z. Naturforsch., 1959, 14a , 727.
- (102) GRUBER H.L., ULRICH L., Monats.Chem., 1964, 95, 1026-31.
- (103) BUSCHENDORF F., Z. Phys.Chem.(Leipzig), 1931, B14, 297.
- (104) MOELLER T., KING G.L., J.A.C.S., 1953, 75, 6060-61.
- (105) SCHWAB G.M., BLOCK E., Z. Physik.Chem., 1954, 1 , 42.
- (106) KEIER N.P., TCHIJIKOVA, Doklad.Akad.Nauk. SSSR, 1958, 120, 930.
- (107) HARRISON S.E., Phys.Rev., 1954, 93, 52 .
- (108) CONSTABLE F.H., Proc.Roy.Soc. (London), 1925, A108, 555.
- (109) CREMER E., Adv.in Catalysis, 1955, 7, 75-91.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

APPLICATIONS DE L'EFFET MOSSBAUER EN CHIMIE

Vu :
Les Membres du Jury,

MM. PRETTRE	Président
JANIN	} Examineurs
TEICHNER	

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le 12 Juillet 1966

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS

